

# DER PHYSIK UND CHEMIE.

## BAND LXIV.

---

- I. *Ueber die Verknüpfung der Faraday'schen Inductions-Erscheinungen mit den Ampère-schen elektro-dynamischen Erscheinungen; von G. Th. Fechner<sup>1</sup>).*
- 

**B**is jetzt hat man die Faraday'schen Inductions-Erscheinungen mit den Ampère'schen elektro-dynamischen Erscheinungen nur durch eine empirische Regel in Beziehung gesetzt. Ihre Verknüpfung ergiebt sich indefs mit wenigstens theilweiser Nothwendigkeit als eine Folgerung nachstehender zwei Fundamentalsätze, die sich selbst nur als die einfache Analyse bekannter Grunderfahrungen im Sinne jetzt gültig gehaltener Ansichten betrachten lassen:

1) Alle, welche Theilnahme hegten an dem merkwürdigen Schicksale des talentvollen Verfassers, der nach mehrjähriger Blindheit wie durch ein Wunder die Kraft seiner Augen wieder erlangte, werden sicher diese erste Probe seiner erneuten Thätigkeit für die Wissenschaft mit der aufrichtigsten Freude entgegennehmen. Aber leider muss diese Freude sehr getrübt werden durch das Schreiben, mit welchem der Verfasser die Absendung seines Aufsatzes an mich begleitet hat. „Es ist seit langer Zeit das erste Mal“, heißt es darin, „dafs ich mich wieder in Beziehung mit Ihnen setzen kann; und wollte der Himmel, dafs es auch nicht für lange Zeit das letzte Mal seyn möchte. Der Zustand meiner Augen hatte sich innerhalb kurzer Zeit wie durch ein Wunder so gebessert, dafs ich auf gänzliche Wiederherstellung hoffte, hat aber seitdem wieder solche Rückschritte gemacht, dafs ich selbst diese Zeilen, so wie einige Stücke der beiliegenden Abhandlung, von fremder Hand schreiben lassen musste und mich aufs Neue fast zu völliger Unthätigkeit verurtheilt sehe.“ — Hoffen wir indefs, dass diese trüben Aussichten sich nicht zur Wirklichkeit gestalten, sondern die Kraft der Jahre, deren sich der Verfasser erfreut, das drohende Uebel noch einmal und für immer überwältige. In diesem Wunsche, ich bin es gewiss, werden seine zahlreichen Freunde, nah und fern, denen letztern diese Zeilen gewidmet sind, insgesammt mit mir übereinstimmen!

*P.*

1) Jede Wirkung eines Stromelements lässt sich ansehen als zusammengesetzt aus der Wirkung eines positiven und eines gleich starken negativen Elektricitäts-theilchens, die gleichzeitig dasselbe Raumelement in entgegengesetztem Sinne durchlaufen.

2) Die Wirkung zweier Stromelemente auf einander lässt sich mit Rücksicht auf diese Zusammensetzung durch die Voraussetzung repräsentiren, dass gleichartige Elektricitäten anziehend auf einander wirken, wenn sie in gleichem Sinne oder nach einer gemeinschaftlichen Winkel spitze hin gehen, entgegengesetzte Elektricitäten aber, wenn sie in entgegengesetztem Sinne gehen, oder so, dass die eine sich der gemeinschaftlichen Winkel spitze nähert, während sich die andere davon entfernt.

Bisher hat man allerdings nur die Wirkung der Stromelemente im Ganzen auf einander in Betracht gezogen; offenbar aber steht der Analyse der Totalwirkung in die Wirkung der einzelnen Bestandtheile, welche im Vorigen aufgestellt wird, nichts im Wege, sofern sie einerseits den erfahrungsmäfsigen Erfolg wiedergiebt, anderseits eben von hieraus sich ein Weg zur verlangten Verknüpfung finden lässt.

Uebrigens sind die im Vorigen in Betracht gezogenen Wirkungen der bewegten Elektricität unstreitig nicht die eigentlichen vollen Wirkungen derselben, sondern nur diejenigen, welche bei der Wechselwirkung der ganzen Ströme uncompensirt bleiben, worauf es hier allein nötig ist, Rücksicht zu nehmen. Denn es lässt sich nicht annehmen, dass die Abstossung, welche zwei gleichartige Elektricitätstheilchen im ruhenden Zustande auf einander äufsern, sich sofort in Anziehung verkehren werde, wenn sie in irgend welche noch so langsame Bewegung in demselben Sinne gerathen, sondern nur, dass sie sich mindern werde, entweder absolut, oder, sofern es hiebei nur auf Relation der Bewegungen ankommen sollte, im Verhältniss zu dem Fall, wo die Bewegung in entgegengesetztem

Sinne eintritt<sup>1</sup>). Bei der Wechselwirkung der ganzen Ströme aber unter einander, so wie bei natürlicher Elektricität, wo sich alle Wirkungen, welche die Elektricitäten, als ruhend zu einander betrachtet, äussern, compensiren, wird es sich, wie die Analyse der Erscheinungen selbst lehrt, doch immer so ansehen lassen, als wenn gleichartige Elektricitäten sich anziehen, wenn sie in gleichem Sinne gehen, und sich absotzen, wenn sie im entgegengesetzten Sinne gehen, worauf wir daher auch im Folgenden füssen werden.

Betrachten wir nun den ersten Hauptfall der Inductions-Erscheinungen, wo ein neutraler, d. i. vom Strom nicht erregter, Draht  $a'b'$  einem andern, ihm parallelen durchströmten Draht  $ab$  so genähert wird, dass ihre Richtungen parallel bleiben.

In diesem Falle werden die, zu natürlicher Elektricität verbundenen, entgegengesetzten Elektricitäten des neutralen Drahts beide gleichzeitig senkrecht gegen den durchströmten Draht fortbewegt. Wenn es nun für die Natur der Bewegung gleichgültig ist, wodurch sie erzeugt werden, so wird es auch hier in Betreff der von der Bewegung abhängigen Folgen als gleichgültig anzusehen seyn, ob diese Fortbewegung durch den Einfluss der eigenthümlichen galvanischen Kräfte, oder mechanisch durch unsere Willkür geschieht.

Unser Fall kommt also mit dem überein, wo zwei Strömungen gleich starker entgegengesetzter Elektricität sich in *gleichem* Sinne rechtwinklich gegen eine doppelseitige Strömung fortbewegen.



Um nun die induzierende Wirkung zu erfahren, welche der Draht  $a'b'$  vom Drahte  $ab$  er-

1) Aus den später zu erwähnenden Untersuchungen Weber's geht hervor, dass man bei letzterer Annahme stehen bleiben muss.

leidet, wollen wir die Wirkung in Betracht ziehen, welche ein beliebiges Doppeltheilchen natürlicher Elektricität  $n p$  von je zwei beliebigen Stromtheilchen  $m$  und  $m'$  erfährt, die zu beiden Seiten der Senkrechten  $n p o$  liegen, wobei es hinreicht, blofs auf die eine Art Elektricität in den Theilchen  $m$  und  $m'$  acht zu haben, da, wie sich leicht ergiebt, die andere mit ihr in der Wirkung harmonirt.

Solcher Gestalt setzt sich die Gesammtwirkung der Theichen  $m$  und  $m'$  auf das positive Theilchen  $p$  und negative Theilchen  $n$  aus vier einzelnen Kräften zusammen, die wir nach der Richtung des Drahts  $a'b'$  zu zerlegen haben, um die inducirende Wirkung auf diesen Draht zu finden. Legen wir nur hierbei die Annahme Ampère's zu Grunde, dass die Kräfte zwischen zwei Stromelementen der Richtung ihrer Verbindungslien folgen, und ziehen das Gesetz der Winkelströme nach Satz 2) in Betracht, so findet sich, dass die inducirenden Seitenkräfte jener vier einzelnen Kräfte dahin zusammenstimmen,  $p$  nach entgegengesetzter Richtung als  $n$  zu treiben, also einen doppelsinnigen Strom, oder Strom schlechthin im gewöhnlichen Sinne des Worts, zu geben, und zwar einen Strom von der Richtung, welche die Erfahrung bestätigt. Dahingegen gehen die Seitenkräfte, welche senkrecht auf den Draht  $a'b'$  fallen, dahin,  $n$  nach derselben Richtung als  $p$  zu treiben, beide ziehen sich also in Betreff der Stromerweckung von einander ab und müssen sich, sofern  $m$  und  $m'$  symmetrisch gegen die Senkrechte  $n p o$  genommen sind, compensiren.

Wollte man von vorn herein nicht zugeben, dass die Art, wie die Bewegung der Elektricität entstanden ist, auf die Wirkung derselben einflusslos sey, so könnte man in der Uebereinstimmung der vorigen Folgerungen mit der Erfahrung unstreitig einen der besten Beweise dafür finden. Es zeigt sich gleichgültig, ob ich die Elektricität mit den Händen fortführe, oder ob sie den In-

aus den bisherigen Principien ableitbare, sonderbare Vermuthung, dass, wenn man einem, um seine Axe gedrehten, nicht elektrischen leitenden Stabe einen Magnet unter den angemessenen Verhältnissen näherte, derselbe von selbst die Erscheinungen freier Elektricität, und zwar nur einer einzigen Art von Elektricität, zeigen würde <sup>1)</sup>.

Unstreitig wird es schwer seyn, vorstehende Folgerungen durch den Versuch zu bewähren. Denn wenn man sich erinnert, dass nach den Versuchen von Faraday und Gaus enorme Quantitäten oder Geschwindigkeiten von Maschinen-Elektricität erforderlich sind, um nur mäfsige Strömungs-Wirkungen zu erzeugen, während doch beträchtliche Ströme dazu gehören, um deutliche magnetische oder inducirende Wirkungen zu äussern, dass ferner ein Magnet oder galvanisch erregter Leiter als mit Strömen ganz erfüllt angesehen werden kann, während ein gedrehter elektrischer Leiter nur von einer einzigen Elektricitätsschicht umhüllt ist, so wird sich voraussehen lassen, dass nur außerordentlich grosse Drehungsgeschwindigkeiten oder starke Elektrisirungen bei den angedeuteten Versuchen einen Erfolg geben können, und es war mir daher auch nicht unerwartet, dass ich mit den geringen, mir in dieser Beziehung zu Gebote stehenden Versuchsmitteln einen solchen nicht zu erhalten vermochte. Indessen möchte für Andere, welche kräftigere Mittel zur Verfügung haben, in dem Vorigen eine Aufforderung liegen, auf diese Versuche zurückzukommen.

1) Hienach müfste denn auch ferner ein um seine Axe gedrehter Magnetstab schon für sich allein die Erscheinungen freier Elektricität zeigen, je nach seiner Drehungsrichtung von entgegengesetzter Art; und dass dies wirklich der Fall sey, scheint dadurch bestätigt zu werden, dass, wenn man mit einem Punkte der Axe und einem Punkte des Umlangs eines gedrehten Magneten einen Draht in Verbindung setzt, ein Strom in diesem entsteht; nach der Analogie mit den galvanischen Apparaten lässt sich nämlich voraussetzen, dass nach Entfernung dieses verbindenden Drahtes an den Trennungsstellen freie Elektricität entweder von differenter Beschaffenheit oder differenter Grösse sich

Es ist nicht in Abrede zu stellen, dass unsere Verknüpfung noch etwas zu wünschen übrig lässt. Nämlich der oben aufgestellte Satz, dass es bloß auf Relation der Bewegungen ankomme, kann in der That bloß als ein Erfahrungssatz hingestellt, nicht aber als eine Folgerung aus den obigen Principien abgeleitet werden. Dasselbe gilt von dem Satze, den wir, um das ganze Gebiet der Inductions-Erscheinungen zu decken, noch hinzufügen müssen, dass Entstehen oder Verstärken des Stroms einer Näherung, Verschwinden oder Schwächen des Stroms einer Entfernung desselben ähnlich wirke. Inzwischen kann diese Unvollständigkeit unserer Verknüpfung uns nicht veranlassen, das, was wir mittelst derselben erfahren haben, um dessentwillen fallen zu lassen, was wir mittelst derselben nicht erfahren können.

In der That liegt die Unzulänglichkeit, die sich hier noch zeigt, unstreitig nicht in einem Fehler der Methode, die Wirkung der bewegten Elektricität für beide elektrische Bestandtheile gesondert aufzufassen, worauf der im Vorigen gewonnene Fortschritt einzig und allein fußt, als in einer Unzulänglichkeit der Sätze, nach denen wir die Wirkung der bewegten Elektricität selbst bisher betrachten. Es lässt sich leicht zeigen, dass unsere bisher in der Elektricitätslehre gebrauchten Sätze wirklich gar nicht die *Möglichkeit* enthalten, das ganze Gebiet der Wirkungen strömender Elektricität überhaupt zu decken, das mit hin neue Annahmen zutreten müssen.

In der That, beide noch zu erklärende Klassen von Erscheinungen beweisen unwidersprechlich, dass bewegte Elektricität einen Einfluss haben kann auf ruhende. Dieser Einfluss, wie er sich bei jenen Erscheinungen stellt, kann aber weder enthalten seyn unter den Sätzen, welche die statische Elektricität betreffen, weil positive und negative Elektricität dabei immer in gleicher Stärke und

zeigen werde, wie auch wohl mittelst des Condensators bei hinreichend schneller Drehung starker Magnete nachweisbar seyn würde.





aus gleicher Entfernung wirken, also nach diesen Sätzen stets ein Resultat gleich null auf andere Elektricitäten geben, noch unter den Ampère'schen Sätzen, weil diese zwischen bewegter und nicht bewegter Elektricität überhaupt keine Wirkung finden lassen.

Vielleicht ließe sich der Versuch machen, die Erweiterung der Principien, welche im Stande wäre, dem noch zu Erklärenden zu genügen, aus einer Analyse der zu erklärenden Erscheinungen selbst abzuleiten; indess würde es unnötig seyn, hierauf einzugehen, da, wie ich mich freue ankündigen zu können, Prof. W. Weber durch aus allgemeinen Gesichtspunkten geführte Untersuchungen zu einem Princip gelangt ist, wodurch nicht allein alle Wirkung der bewegten, sondern auch der ruhenden Elektricitäten unter sich, wie in gegenseitigem Bezug zu einander, von einem allgemeinen Gesetze ableitbar wäre, so dass die Erscheinungen der statischen Elektricität, die Ampère'schen und die sämmtlichen Inductions-Erscheinungen nur als besondere Fälle unter dieses Gesetz treten. Ich wünsche demnach, dass diese kleine Arbeit nur als Vorläufer jener Untersuchungen angesehen werde, deren Bekanntmachung wir demnächst zu erwarten haben.

*II. Einige die Theorie und Anwendung der Elektricität betreffende Bemerkungen;  
von F. C. Henrici.*

I.

Man pflegt anzunehmen, aus der zwischen den Theilchen gleichnamiger Elektricität vorausgesetzten Abstofzung folge, dass die freie Elektricität eines beliebigen Leiters sich auf dessen Oberfläche verbreiten und daselbst eine Schicht von geringer Dicke bilden müsse. Aber einer-

seits müfste doch, wenn so die Elektricität von innen nach außen sollte getrieben werden können, im Innern des Leiters etwas Treibendes, also Elektricität, bleiben, und andererseits müfsten die fortgestossenen Theilchen doch auch eine der Wirkung gleiche Gegenwirkung ausüben, insofern sie in einen umgebenden Nichtheiter nicht entweichen könnten. Es müfste sich also unter sämtlichen Elektricitätstheilchen ein Gleichgewicht bilden, welches nur in einer Gleichheit ihres gegenseitigen Druckes bestehen könnte. In der That finden wir nur diesen Zustand bei luftförmigen Körpern, welche sich in einem beliebigen Raume (z. B. in einem porösen Körper, der keine Anziehung gegen sie austibt) eingeschlossen befinden; auch finden wir bei einem von Wärme durchdrungenen und von einem schlechten Wärmeleiter umgebenen festen Körper keine Spur von einer Vertheilung dieser Wärme auf dessen Oberfläche.

Was für eine Bewandniß es übrigens mit der zwischen gleichnamigen Elektricitätstheilchen vorausgesetzten Abstofzung haben möge, ist schwer zu begreifen. Wenn zwischen zwei solchen Theilchen eine Abstofzung statt finden können, so müssen beide sich offenbar von einander entfernen können, mithin muß eine aus solchen Theilchen bestehende Flüssigkeit ausdehn sam, also auch umgekehrt compressibel seyn. Die bisherige mathematische Theorie der Elektricität fordert aber, daß die Elektricitäten *incompressible* Flüssigkeiten seyen. Durch Analogien wird jedoch diese Annahme keineswegs unterstützt. In der materiellen Welt finden wir eine Abstofzung der kleinsten Theilchen nur bei den Gasen, d. h. nur bei ausnehmend compressiblen Körpern; bei den tropfbaren Flüssigkeiten dagegen, welche doch immer noch mit einer geringen Zusammendrückbarkeit begabt sind, finden wir umgekehrt eine Anziehung ihrer Theilchen.

Die jetzt noch übliche Ansicht über das elektrische Princip vermag demnach die Fernwirkung elektrisirter Kör-





per, welche so erfolgt, als ob ihre freie Elektricität nur auf ihre Oberfläche vorhanden wäre, nicht zu erklären, und man kann ihr überhaupt nur den Werth einer zur Orientirung im Gebiete der elektrischen Erscheinungen brauchbaren und die mathematische Behandlung derselben vermittelnden Fiction zugestehen.

## 2.

Der Strom einer Elektrisirmaschine erzeugt galvanische (magnetische, thermische, chemische etc.) Wirkungen, wie der Strom einer galvanischen Kette. Es lassen sich ohne Schwierigkeit zwei Ströme beiderlei Ursprungs von völlig gleicher galvanischer Wirkung herstellen. In diesem Falle müssen in beiden die Elektricitätstheilchen nothwendig gleiche Bewegungsgrößen haben. Aber welch ein Unterschied besteht dabei in der Spannung beider! Und doch müfste, nach der dualistischen Hypothese, in den Leitungsbögen beider die Zerlegung und Wiedervereinigung der Elektricitäten mit gleicher Energie vor sich gehen, wenn der so eben ausgesprochenen Forderung genügt werden sollte. Es erscheint daher naturgemäß, der Vorstellung von verschiedenen Gattungen von Elektricität Raum zu geben, so wie es verschiedene Gattungen von Licht, von Wärme und von Tönen giebt. Demnach wären auch die elektrischen Erscheinungen Schwingungssphänomene. Man sieht freilich nicht sogleich, wie daraus das Positive und Negative in denselben sich ergeben würde; aber eine solche Schwierigkeit kann wohl nicht berechtigen, eine sonst naturgemäße Vorstellung sofort zu verwerfen.

Im Sinne dieser Vorstellung würde man die durch das Zusammenwirken mehrerer Elektricitätsquellen (der Volta'schen Säule, der elektrischen Batterie) bewirkte Verstärkung des Effects als auf ähnliche Art hervorgebracht ausehen müssen, wie durch Zusammenwirken mehrerer Lichtquellen gleicher Art eine Verstärkung der Erleuchtung, durch Zusammenwirken mehrerer gleicher Töne

eine Verstärkung des gehörten Tons hervorgebracht wird. Das Spiel des Condensators würde als die Verwandlung einer Elektricität von minderer Spannung in Elektricität von höherer Spannung aufzufassen seyn.

Es sey mir erlaubt, hier noch darauf aufmerksam zu machen, dass die elektrischen Erscheinungen anzudeuten scheinen, dass in den sogenannten Nichtleitern eine wesentlich andere Fortpflanzungsweise der Elektricität als in den Leitern stattfinde. Es scheint nämlich, dass innerhalb der erstenen, sofern sie überhaupt die Verbreitung der Elektricität einigermaßen gestatten, wie z. B. die Luft, die Fortpflanzung derselben vorzugsweise nach ähnlichen Gesetzen, wie die des Lichts und der strahlenden Wärme erfolgt; so deuten namentlich die von Petrina neuerlich besprochenen Erscheinungen darauf hin, dass die Elektricität, bei wesentlich geradliniger Fortpflanzung in der Luft, beim Vorbeigehen bei einem Schirme (einer mit dem Boden leitend verbundenen Metallplatte) eine Beugung, wie Licht- und Wärmestrahlen, erleidet. Hier-nach würde eine Substanz ein desto besserer Leiter oder Nichtleiter seyn, je mehr sie nur für die eine oder die andere der beiden Fortpflanzungsweisen der Elektricität tauglich wäre; bei den Halbleitern würden beide in gewissem Grade stattfinden müssen. Uebrigens würden die elektrischen Nichtleiter doch nur mit grosser Einschränkung den durchsichtigen Körpern verglichen werden können, da in den erstenen die Verbreitung der Elektricität immer verhältnismässig sehr beschränkt seyn wird; die elektrischen sogenannten Nichtleiter wären immer als verhältnismässig sehr trübe Substanzen für die Elektricität zu betrachten. Auch ist anzunehmen, dass sie durch eine hinreichende Stärke der Elektricität zu einer *leitenden* Fortpflanzungsweise derselben auf mehr und weniger grosse Strecken gezwungen werden können (elektrischer Funken, Blitz).

Es verdient noch bemerkt zu werden, dass es für





das Licht und die Wärme keine Leitung in dem Sinne wie für die Elektricität giebt. Eine Verbreitung des Lichts innerhalb der Körper, welche der Fortleitung der Elektricität zu vergleichen wäre, kennen wir gar nicht, und die Verbreitung der Wärme innerhalb der Körper erfolgt nicht nur fast unendlich viel langsamer, sondern auch nach ganz andern Gesetzen, als die Leitung der Elektricität (und auch des Schalles). Der Magnetismus zeigt die wunderbare Eigenschaft, dass er in seiner strahlenden Fortpflanzung, durch keine andere Körper, als die wenigen magnetischen Metalle, aufgehalten oder absorbiert wird, dagegen innerhalb dieser sich, mehr der Wärme analog, verhältnismässig langsam verbreitet. Auch von einer Leitung des Magnetismus, welche der elektrischen analog wäre, kann daher nicht die Rede seyn. Sind die Erscheinungen des Lichts, der Wärme, der Elektricität und des Magnetismus Bewegungsphänomene, so wird man zu der Ansicht geführt, dass die überwiegend raschen Verbreitungsarten derselben im Wesentlichen auf Bewegungen einer imponderablen Substanz (des Aethers), ihre langsamere Verbreitung dagegen im Wesentlichen auf Bewegungen der Körperatome beruhen. Zwischen dem Magnetismus und der Wärme besteht die Analogie, dass die Ausstrahlungen des erstern von den magnetischen Metallen absorbiert und diese dadurch magnetisirt werden, so wie durch Absorption von Wärmestrahlen die Körper erwärmt werden; aber es besteht zugleich zwischen beiden Agentien der Unterschied, dass es nur wenige Körper giebt, welche die magnetischen Ausstrahlungen zu absorbiren vermögen, dagegen kaum irgend einen, welcher die Wärmestrahlen gar nicht zu absorbiren vermöchte. Für die erstenen Strahlungen sind also fast alle Körper als vollkommen durchgängig zu betrachten.

## 3.

Wenn man zwei ebene Scheiben von Zink und von Kupfer auf einander legt und ableitend berührt, so zei-

gen sich beide erst nach ihrer Trennung an einem empfindlichen Elektroskope elektrisch. Man hat daraus geschlossen, dass die durch Berührung heterogener Metalle entwickelten ungleichnamigen Elektricitäten an der Berührungsstelle einander gegenseitig binden und nur einem verhältnismässig kleinen Theile derselben eine freie Bewegung gestattet sey. Eine solche Bindung bei sehr guter Leitung wäre jedoch unbegreiflich, wenn hier nicht andere Wirkungen mit im Spiele wären; diese Wirkungen aber sind offenbar condensatorische, da Péclet vorlängst experimentell bewiesen hat, dass alle an einander liegenden ebenen Metallflächen auch ohne trennende Firnis-schichten condensatorisch wirken. In der That würde im vorliegenden Falle dieselbe Wirkung beobachtet werden, wenn die Berührung der Zinkscheibe mit der Kupferscheibe auch nur in wenigen physischen Punkten stattfände (vielleicht ist zwischen beiden, wenn sie vollkommen eben geschliffen und lose auf einander gelegt sind, streng genommen, gar keine Berührung vorhanden); hiermit übereinstimmend zeigt sich denn auch die Wirkung desto schwächer, je kleiner die in Wechselwirkung stehenden Flächen sind. Der Versuch berechtigt also keineswegs zu der Annahme, dass die durch die Berührung heterogener Metalle frei gewordenen Elektricitäten an der Berührungsstelle einander binden; vielmehr ist es naturgemäßs, anzunehmen, dass denselben eine freie Bewegung gestattet sey. Die Folge davon wird seyn, dass sie, bei der an der Berührungsstelle vorhandenen fast vollkommenen Leitung, sich sofort zum grössten Theile wieder vereinigen und nur ein sehr kleiner Theil derselben sich über die beiden einander berührenden Leiter verbreitet. Dieser letztere Theil kann aber durch Leitung weiter fortgeführt werden, und es ist klar, dass für das, was so fortgeführt (auch etwa in einem Condensator oder sonst absorbirt) wird, aus der Berührung sofort Ersatz erfolgen muss. Wird nun die Leitung auf eine, keine neue Con-

tactwirkung bedingende Weise geschlossen, so entsteht ein elektrischer Strom, dessen Stärke offenbar der Leitfähigkeit der ganzen Leitung proportional seyn muss, weil in einer bestimmten Zeit aus der Berührungsstelle nur eine bestimmte Elektricitätsmenge abfließen kann. Immer aber beträgt eben diese Elektricitätsmenge nur einen sehr kleinen Theil von der ursprünglich durch die Berührung erzeugten, da auch die beste Leitung einen ausnehmend viel grösseren Widerstand darbietet, als die Berührungsstelle selbst.

Der innere Zustand einer offenen galvanischen Kette<sup>1)</sup> lässt sich also nicht mit dem einer geladenen elektrischen Flasche vergleichen, weil bei dieser die von außen ihr zugeführten Elektricitäten durch einen eingeschobenen Nichtleiter künstlich aus einander gehalten und an ihrer Neutralisation verhindert werden. Aber auch selbst bei dieser muss offenbar eine gewisse, wenn auch noch so geringe, und zwar eine dem Leitungsvermögen des trennenden Nichtleiters proportionale Elektricitätsmenge durch diesen hindurch zur Neutralisation gelangen. Die Entladung der Flasche erfolgt, wenn den Elektricitäten auf einem andern Wege eine bessere Leitung, als durch den Nichtleiter dargeboten wird, wie z. B. schon durch die Luft und mehr noch durch den Boden (welcher auch bekanntlich für die Volta'sche Säule eine, freilich sehr schlechte Leitung abgibt). Eine elektrische Flasche würde hiernach, wenn keine Entladung durch die Luft stattfände, die ihr zugeführte Elektricität durch rasche Entladung ziemlich vollständig an den Entladungsbogen abgeben, wogegen von der durch Berührung erzeugten Elektricität immer nur ein kleiner Theil gesammelt und wirksam gemacht werden kann.

1) Unter einer offenen, dabei aber vollständigen Kette hat man bekanntlich im Sinne der Contacttheorie eine solche zu verstehen, in welcher alle wesentlichen Berührungen bereits hergestellt worden sind, wie z. B. das Schema „Kupfer-Zink-Flüssigkeit-Kupfer“ andeutet.

Nach dem Vorigen kann man nicht einräumen, dass in dem erörterten Versuche die Contactelektricität ohne Condensation elektroskopisch wahrnehmbar werde, weil, wie gesagt, auch zwischen ungefährnisten und selbst sehr kleinen Metallflächen condensatorische Wirkungen stattfinden. Mir ist jedoch durch folgendes einfache Verfahren die unzweideutige Sichtbarmachung der Contactelektricität ohne Condensation gelungen. Ein Zinkstreifen wurde an dem einem Ende mit einem Silberstreifen verbunden und der ganze Streifen gabelförmig gebogen; zwischen beide Schenkel wurde dann ein schmaler Goldblattstreifen so aufgehängt, dass derselbe mit Leichtigkeit verschoben werden konnte. Durch behutsames Verschieben dieses Goldblättchens war es nun sehr leicht, dasselbe in eine solche Lage zu bringen, dass es von dem Zinkstreifen nur dann, wenn es negativ, von dem Silberstreifen nur dann, wenn es positiv elektrisiert worden, angezogen wurde. Da die Elektrisirung durch Vertheilung geschah, so erfolgte bei der Entfernung des die Elektrisirung bewirkenden Körpers (schwach geriebenes Siegellack und Glas) die entgegengesetzte Anziehung von der bei der Annäherung desselben eingetretenen, wenn nämlich dabei ein Anschlagen stattgefunden hatte. Hier ist, wie mir scheint, keine Zweideutigkeit vorhanden. Es bedarf kaum der Bemerkung, dass der Apparat in einem Glasgefäß eingeschlossen war. Dass die normale Anziehung nur bei einer bestimmten Lage des Goldblättchens (nämlich genau in der Mitte zwischen den beiden Schenkeln des combinirten Streifens) erfolgte, begreift sich vollkommen aus der geringen Intensität der einfachen Contactelektricität. Ist nämlich das Goldblättchen dem einen, gleich viel welchem Schenkel, mehr genähert, so wird seine freie Elektricität die schwache Contactelektricität dieses Schenkels überwiegen und auf denselben durch Vertheilung wirken, woraus immer eine Anzie-

ziehung zwischen beiden entspringen muss, wie der Versuch sie auch zeigt.

Ich mache mir einige Hoffnung, auf diesem Wege zu einer vergleichenden Messung wenigstens der intensiveren elektrischen Contactwirkungen zu gelangen.

## 4.

Es ist bekannt, dass bei manchen chemischen Actionen freie Elektricität auftritt. So zeigt sich der Rauch von brennendem Kalium positiv, der Rauch von brennendem Phosphor dagegen negativ elektrisch<sup>1</sup>). Kann man hieraus schliessen, dass die Atome des Kali positive, die Atome der Phosphorsäure negative Elektricität vorherrschend enthalten? Gewiss nicht! Man bedenke nur, dass, wenn der Kaliumrauch positiv elektrisch erscheint, das brennende Kalium selbst negative Elektricität zeigen muss; man käme also zu dem Resultate, dass das Kalium vorherrschend negative Elektricität enthalte. Der Phosphor dagegen, welcher beim Verbrennen selbst positive Elektricität zeigen muss, da die Phosphorsäure negativ erscheint, wäre als ein vorherrschend positive Elektricität enthaltender Körper anzusehen. Ohne allen Zweifel wird die in den fraglichen Versuchen auftretende freie Elektricität in dem Acte der Verbrennung erst erzeugt; vielleicht entspringt sie aus der Losreisung der verbrannten Körpertheilchen von den noch unverbrannten. Uebrigens verliert sich dieselbe offenbar, auch wenn sie nicht absichtlich vernichtet wird, in kürzester Zeit von selbst, und der niedergeschlagene Rauch zeigt dann von freier Elektricität keine Spur mehr. Die chemische Anziehung zwischen dem Kali und der Phosphorsäure kann also keinenfalls in einer Wirkung freier, entgegengesetzter Elektricitäten, womit die Atome des Kali und der Phosphorsäure begabt wären, begründet seyn. Eben so wenig kann man eine latente Elektricität hierbei voraussetzen; denn eine solche könnte (wenn sie auch an sich möglich

1) Berzelius, Lehrbuch der Chemie, 5te Aufl. S. 103.

wäre) keine Wirkung nach außen ausüben. Wollte man dennoch den Körperatomen freie Elektricität beilegen und von dieser ihre chemische Anziehung herleiten, so müßte man offenbar bei den verschiedenartigen Körperatomen einen großen Unterschied hinsichtlich der Menge der ihnen eigenthümlichen Elektricität annehmen; es müßte der positivste Körper die größte Menge positiver, der negativste Körper die größte Menge negativer Elektricität enthalten. Woher sollte dann aber eine elektrochemische Anziehung kommen, wenn zwei positive oder zwei negative Körper mit einander in Wechselwirkung treten? und doch verbinden sich solche Körper in den verschiedensten Verhältnissen mit einander.

So wird man sich vergebens bemühen, für die elektrochemischen Ansichten eine physikalische Grundlage aufzufinden. Wohl aber besteht (wie ich bereits früher an einem andern Orte darzulegen mich bemüht habe) ein unverkennbarer Parallelismus zwischen den elektrischen Beziehungen und dem allgemeinen chemischen Charakter der Körper, und ich bin fortwährend der Meinung, daß derselbe beachtet zu werden verdiene.

## 5.

Die zusammengesetzte galvanische Kette bietet eine Eigenschaft dar, welche, wie mir scheint, näher erwogen zu werden verdient. Werden  $n$  gleichbeschaffene Ketten, deren elektromotorische Kraft  $= k$ , deren Widerstand  $= r$  ist, mit ihren gleichnamigen Metallen verbunden und mit einem gemeinsamen Schließleiter von dem Widerstande  $\omega$  versehen (wodurch die Combination denn auch erst zu einer vollständigen Kette wird), so ist die StromgröÙe  $Q$  in dem letztern

$$Q = \frac{nk}{r + n\omega}.$$

Werden die Ketten dagegen zu einer Säule vereinigt, so ist die Stromgröße  $Q'$  in dieser

$$Q' = \frac{nk}{nr+w}.$$

In dem Falle, wenn  $w=r$  ist, haben wir

$$Q = Q' = \frac{nk}{(n+1)r},$$

und es ist dann hinsichtlich des Effects gleichgültig, in welcher Art man die Ketten mit einander verbindet. Untersuchen wir nun die in den Elementarketten der zusammengesetzten Kette vorhandenen Stromgrößen  $q$ , so giebt die Theorie die Gleichung

$$q = \frac{k}{r+nw};$$

wir kommen also zu dem merkwürdigen Resultate, dass für den Fall  $w=r$  die Stromgröße in den Elementarketten nur  $\frac{1}{n}$  von der in den Säulengliedern vorhandenen ist; mit andern Worten: derselbe mechanische (oder andere) Effect des Schliefsleiters bedingt in diesem Falle bei der Säule eine  $n$ mal so grosse galvanische Consumption von Material, als bei der aus denselben Elementen gebildeten zusammengesetzten Kette. Wäre es also möglich, für mechanische Leistungen mit einem Widerstande des Schliefsleiters  $w=r$  auszureichen, so würden die aus der galvanischen Consumption von Material entspringenden Kosten dieser Leistungen bei der Anwendung von 1000 nach dem System der zusammengesetzten Kette vereinigten Elementarketten nur  $\frac{1}{n+1}$  von denen betragen, welche die Vereinigung derselben zu einer Säule verursachen würde. Mithin würde bei der ersten Combination auch die Polarisation ausnehmend gering ausfallen, man also vielleicht der Anwendung constanter Ketten überhoben seyn, und bei der Wahl der Flüssigkeit, außer ihrem Leitvermögen, nur ihr chemisches Verhalten zu den beiden Metallen zu berücksichtigen, nämlich chemische Wirkungen zwischen denselben zu verhüten haben.

Ist  $n$  sehr gross, so dass  $r$  gegen  $n\omega$  vernachlässigt werden kann, so erhalten wir

$$Q = \frac{k}{\omega} \text{ und } q = o;$$

bei einer sehr grossen (streng genommen unendlichen) Zahl von Elementarketten erfolgt also der für ein bestimmtes  $\omega$  mögliche grösste Effect des Schleifleiters ohne alle galvanische Consumption von Material, da alsdann in den Elementarketten gar keine elektrische Strömung vorhanden ist. Vielleicht wird man sich diesem Ziele einigermaßen nähern können, da bei einer sehr grossen Zahl von Elementarketten nicht nur die Dicke der ebenen Metallplatten, zwischen welche die Flüssigkeit einzuschließen wäre, sondern auch die Dicke der Flüssigkeitsschichten auf ein Minimum reducirt, der ganze Apparat also in einem verhältnismäsig beschränkten Raume ausgeführt werden kann <sup>1)</sup>.

*III. Ueber die Beschaffenheit des Widerstandes in einem in den galvanischen Strom eingeschalteten Voltameter; von Franz Petrina,  
k. k. Prof. der Physik zu Prag.*

**W**ird ein Zersetzungsapparat verschiedenen Stromkräften ausgesetzt, so erhält man, wie bekannt, Resultate, die mit den Stromkräften in keinem geraden Verhältnisse stehen und hiermit mit dem Ohm'schen Gesetze nicht übereinstimmen. Einige Physiker sind geneigt, diese Abweichung der sogenannten Polarisation den Elektroden im Voltameter zuzuschreiben; andere hingegen, die Pola-

1) Im Bd. 63 dieser Annalen bitte ich

S. 346 Z. 5 v. u. statt gestattete — parallel gestellte,  
- 347 - 4 v. o. - mitgetheilten — ungeheilten  
zu lesen.

risation läugnend, halten das Ohm'sche Gesetz für unzureichend; ich habe jedoch genaue Meßversuche über diesen gewiß wichtigen Gegenstand für unumgänglich nothwendig gehalten, theils weil solche, vielleicht der Schwierigkeit wegen, noch nicht vorliegen, und theils, weil sich erst dann ein sicheres Urtheil über diese anomale Erscheinung fällen läßt. Ich will hier einige meiner Versuche in der möglichsten Kürze mittheilen, in der Meinung, daß sie nicht unwillkommen sein dürften. Bei diesen Versuchen bediente ich mich meiner galvanometrischen Methode <sup>1)</sup>.

Ein gewöhnliches Voltmeter mit unbeweglichen Elektroden fand ich zu meinem Zwecke für untauglich und habe mir daher ein anderes von folgender Einrichtung angefertigt.

Auf einem mit Stellschrauben versehenen horizontalen Brettchen steht ein senkrechter Stab, an welchem ein horizontaler, in halbe und ganze Zolle getheilter Arm auf- und abwärts geschoben und mittelst einer Schraube in jeder erforderlichen Höhe befestigt werden kann. An dem horizontalen Arme sind die Elektroden angebracht, die eine am Nullpunkte der Eintheilung fest, und die andere an einer längs des Armes beweglichen und an jeder Stelle mittelst eines Schräubchens leicht zu befestigenden Hülse. Unter den Elektroden befindet sich ein Glastrog von der Breite der Elektroden, so daß die bewegliche darin, doch ohne Reibung, hin und her geschoben werden kann. Die bewegliche Elektrode kann bis auf 5" von der festen entfernt werden. Bei nachstehenden Versuchen hatten die Platinelektroden 1" Breite, standen auf dem horizontalen Boden des Troges auf, und waren 1" tief in der untersuchten Flüssigkeit. Der gebrauchte Multiplikator war der in obigem Aufsatze dieser Annalen erwähnte empfindliche, dem 3000' Draht beigegeben sind. Die Quecksilberrinne hat einen genau ge-

1) Siehe v. Holger's Zeitschrift Bd. I, auch diese Annal. Bd. 57, S. 111.

arbeiteten, in Zolle und Zehntelzolle getheilten und mit einem Nonius versehenen Maßstab, so dass ich 0,01 eines Zolles noch sehr scharf ablesen und 0,005 eines Zolles noch mit Sicherheit schätzen kann. Am Nullpunkte der Eintheilung ist ein flachgeschlagenes Drahtende befestigt, und eben ein solches an dem verschiebbaren Nonnius, so dass beide Drahtenden, wenn der Nullpunkt des Nonius mit dem Nullpunkte der Eintheilung zusammenfällt, in einer und derselben Ebene liegen. Das Quecksilber, welches in die Rinne kommt, ist so viel als möglich rein und wird genau abgewogen, so dass alle Versuche, sie mögen wann immer gemacht worden seyn, mit einander verglichen werden können.

Bevor die Hauptversuche angestellt worden sind, mussten mehrere Vorversuche gemacht werden, weil sich bei neuen Versuchen nie voraus bestimmen lässt, was sich ergiebt, was Alles zur Erzielung eines genauen Resultates erforderlich ist und wie die Zusammenstellung der Apparate sein muss, um nicht während des Hauptversuches aufgehalten zu werden.

Ich habe mit Grove'schen, Bunsen'schen und Daniell'schen Batterien experimentirt, und bin zuletzt bei letzteren stehen geblieben, theils ihrer Constanz wegen, theils wegen ihres, bei Tage — ja Monate anhaltenden Versuchen, so wenig belästigenden Geruchs. Vier Elemente, deren jedes 50 Quadratzolle Zinkfläche hatte, mit ungleichnamigen Polen verbunden, dienten mir als Elektricitätsquelle.

Die Nadel des Multiplicators wurde immer genau auf  $20^{\circ}$  eingestellt, und die Stromgrößen wurden immer aus den Entfernungen der Multiplikators-Drahtenden in der Quecksilberrinne abgenommen. Als Einheitsstrom nahm ich jenen Strom, der bei  $1^{\circ}$  Entfernung der Multiplikators-Drahtenden den Ausschlag von  $20^{\circ}$  giebt. In solchen Einheiten sind alle nachstehenden Stromgrößen ausgedrückt.

Das erste, was ich auszumittelnu hatte, war der Leitungswiderstand im Voltameter. Zu diesem Behufe wurde das Voltameter bis zu einem Zoll Höhe mit gesäuertem Wasser gefüllt, welches den zehnten Gewichtstheil verkaufliche braune Schwefelsäure enthielt. Die Vorrichtung war so getroffen, daß das Voltameter und noch ein Hülfsdraht von beliebiger Länge in die Kette, ohne Unterbrechung des Stromes, eingeschaltet werden konnte. Es wurden die Elemente gefüllt und längere Zeit durch die Rinne geschlossen gelassen, bis sich der Strom anhaltend constant zeigte. Er gab dann den Ausschlag von  $20^{\circ}$  bei Entfernung der Multiplikatorsdrähte um 0,21 Zoll. Wurden 10' Draht in die Kette eingeschaltet, so mußten die Drähte auf 0",38 gebracht werden, um den Einheitsausschlag zu erhalten. Dies giebt:

Länge des eingeschalteten Drahtes.	Entfernung der Multiplikatorsdrähte.	Auf Einheit reducire Stromgrößen.	Widerstand in Einheiten des Hülfsdrahtes.	Stromkraft.
0'	0",21	4,7619	12,353	58,825
10'	0",38	2,6316		

Jetzt wurde das Voltameter eingeschaltet bei 2" Entfernung der Elektroden. Der Einheitsausschlag erfolgte bei 2,87" Entfernung der Drahtenden. Wurden die Elektroden auf 1" Entfernung gebracht, so mußten 25' Draht eingeschaltet werden, um denselben Strom wie früher zu erhalten. Daraus ist ersichtlich, daß der Leitungswiderstand in 1" des Elektrolyten 25' des Einschaltungsdrahtes beträgt. Der Strom bei 2" Entfernung der Elektroden ohne alle Einschaltung war:

$$\frac{1}{2,87} = 0,3484,$$

und der Leitungswiderstand im Voltameter = 50. Wäre kein anderer Widerstand vorhanden, so müßte nach dem Ohm'schen Gesetze folgende Gleichung stattfinden:

$$\frac{58,825}{12,353 + 50} = 0,3484.$$

Allein  $(12,353 + 50) \times 0,3484$  giebt nur 21,724; hiermit entsteht ein Unterschied von 37,101.

Dieser Unterschied ist es, den man, wie oben erwähnt wurde, entweder der Polarisation der Elektroden oder der Unhaltbarkeit des Ohmschen Gesetzes für flüssige Leiter zuschreibt. Um mich zu überzeugen, ob die Polarisation wirklich so gross sey, wurde das Voltameter wieder in die Kette eingeschaltet und längere Zeit dem Strome ausgesetzt. Jetzt wurde der Strom unterbrochen und das Voltameter in demselben Augenblicke durch die Rinne geschlossen. Wäre die Polarisation wirklich von jener Gröfse, so hätte ich müssen bei zwei Zoll Entfernung der Drahtenden schon einen grösseren, wenn auch vielleicht nur momentanen Ausschlag, als 20° erhalten. Allein es ergab sich, wie mich ein zweiter Versuch überzeugte, selbst bei 10 Zoll Entfernung der Drahtenden und aller Vorsicht, nur ein unbedeutender Ausschlag; woraus folgt: dafs die Polarisation nicht ganz zu läugnen ist, dafs sie aber, da der gesammte Widerstand kaum 52' betrug und bei 10" Entfernung der Multiplikators-Drahtenden noch kein Einheitsstrom entstand, bei weitem nicht 5,2 betragen kann. Wiewohl die Polarisation jenen grossen Unterschied nicht erschöpft, so bin ich dennoch nicht der Meinung, dafs das Ohm'sche Gesetz in dieser Beziehung unrichtig sey. Fafst man den Hergang im Voltameter gut ins Auge, so zeigen sich drei Erscheinungen: erstens die Schwächung des Stromes durch den Leitungs-widerstand im Elektrolyten, wie ich ihn oben gefunden habe; zweitens ein unlängbarer Widerstand oder eine Schwächung der Stromkraft durch die Polarisirungskraft, und drittens die Zersetzung des Wassers. Was diesen dritten Punkt betrifft, so lässt sich nicht läugnen, dafs die Bestandtheile des Wassers durch Kräfte zusammen-hängen, und dafs ein Kraftaufwand dazu gehört, wenn

sie getrennt werden sollen. Die Trennung dieser Bestandtheile kann daher nur auf Kosten der Stromkraft geschehen, und dies, scheint mir, darf nicht übersehen werden. Demnach hätten wir es noch mit einer dritten Kraft, die man, wie mir däucht, ganz passend Zersetzungswiderstandskraft nennen kann, zu thun. Wenn man die Polarisationskraft mit  $p$ , die Zersetzungswiderstandskraft mit  $z$  bezeichnet, so wäre im obigen Falle  $p+z=37,101$ .

Die Gröfse der Polarisationskraft hängt ab von der Beschaffenheit der Elektroden und des Elektrolyten und von der Gröfse des Stromes, und muß, bei übrigens gleichen Umständen, der Stromgröfse proportional gesetzt werden. Die Zersetzungswiderstandskraft hängt einzig und allein von der Natur des Elektrolyten ab, und ist wahrscheinlich für jeden Elektrolyten eine andere, aber immer für einen jeden eine constante Gröfse. Diese Behauptung, wiewohl sie durch Versuche noch nicht in ihrer Gänze erwiesen ist, scheint doch nichts Ungereimtes zu enthalten, und kann daher zur Bestimmung der Summanden  $p$  und  $z$  mit Vortheil benutzt werden. Um  $p$  und  $z$  zu finden, wurden die Elemente frisch gefüllt und ihre wesentlichen Stücke bestimmt. Das Voltameter wurde mit reinem Wasser gefüllt, dem der 20ste Gewichtstheil brauner Schwefelsäure zugesetzt war. Die Platinelektroden tauchten bis auf 1" Höhe in den Elektrolyten ein und standen zuerst auf 4", dann 3", dann 2", und endlich auf 1" auseinander.

Ich erhielt nachstehende Resultate:

Säule ohne alle Einschaltung gab den Ausschlag von  
 $20^{\circ}$  bei 0",15 Entfernung der Multiplikatorenenden  
bei 0",32 mit 10' Einschaltung;  
dies giebt einen Widerstand der Säule von 8',823  
und eine Stromkraft = 58,819.

Bei Einschaltung des Voltameters erhielt ich:

Entfernung der Elektroden in Zollen.	Entfernung der Drahtenden in Zollen.	Auf die Einheit reducire Stromgrößen.
4	8,2	0,1220
3	6,4	0,1563
2	4,59	0,2179
1	2,77	0,3610

Um bei zwei und einem Zoll Entfernung der Elektroden denselben Strom zu erhalten, mussten im letzten Falle 46,5 Fuß des Hülfdrahtes eingeschaltet werden.

Bezeichnet man die Polarisationskräfte mit  $p_4, p_3, p_2$  und  $p_1$ , und die Zersetzungswiderstandskraft wie oben mit  $z$ , so bekommt man, da sich der Widerstand der Säule während der kurzen Zeit des Versuches nicht merklich geändert hat, folgende vier Gleichungen:

$$a) \frac{58,819 - (p_4 + z)}{8,823 + 46,5 \times 4} = 0,1220 \text{ und } p_4 + z = 35,055;$$

$$b) \frac{58,819 - (p_3 + z)}{8,823 + 46,5 \times 3} = 0,1563 \text{ und daraus } p_3 + z = 35,641;$$

$$c) \frac{58,819 - (p_2 + z)}{8,823 + 46,5 \times 2} = 0,2179 \text{ und } p_2 + z = 36,632;$$

$$d) \frac{58,819 + (p_1 + z)}{8,823 + 46,5} = 0,3610, \text{ daraus } p_1 + z = 38,851.$$

Aus folgenden beiden Gleichungen:

$$p_1 + z = 38,851,$$

$$p_4 + z = 35,055$$

und:

$$p_1 : p_4 = 0,3610 : 0,1220$$

folgt:

$$p_1 = 5,734 \text{ und } p_4 = 1,938,$$

und eben so:

$$p_2 = 3,461 \text{ und } p_3 = 2,483,$$

wenn man die Annahme, dass sich die Polarisationskräfte verhalten, wie die Stromkräfte, weiter benutzt. Substituiert man die Werthe von  $p_4, p_3, p_2$  und  $p_1$  in obere Gleichungen, so erhält man

- aus a)  $z=33,117$ ,  
 - b)  $z=33,158$ ,  
 - c)  $z=33,171$ ,  
 - d)  $z=33,117$ .

Um zu erfahren, wie sich diese Größen bei anders gesäuertem Wasser ergeben, so wurde in reines Regenwasser der zehnte Gewichtstheil derselben Schwefelsäure gegossen und damit das gereinigte Voltameter bis zu derselben Höhe, wie oben, gefüllt.

Der Versuch geschah in umgekehrter Ordnung. Damit jedoch die Polarisation jedes vorangehenden Versuches keinen Einfluß habe auf den nachfolgenden, so wurden zwischen den Versuchen hinreichend lange Pausen gemacht.

Unmittelbar vor dem Versuche hatte die Säule mit 10' Einschaltung die Stromgröfse  $\frac{1}{0,38}$ , und hiermit war ihr wesentlicher Widerstand = 12,352.

Die Angaben nach Einschaltung des Voltameters waren folgende:

Entfernung der Elektroden in Zollen.	Entfernung der Drahtenden in Zollen.	Reducirte Stromgröfzen.
1	1,9	0,5263
2	2,88	0,3472
3	3,87	0,2584
4	4,85	0,2062

Bei 1" Entfernung der Elektroden und 25' Einschaltung erhielt ich denselben Strom, wie bei 2" Entfernung der Elektroden ohne alle Einschaltung des Hülfdrahtes.

Unmittelbar nach dem Versuche hatte die Säule, durch die Rinne allein geschlossen, die Stromgröfse  $\frac{1}{0,22}$ , hiermit einen Widerstand = 12,941. Da der Widerstand in den drei Pausen um 0,589 zugenommen hat, so kommt

auf jede Pause, wenn man sich den Widerstand gleichförmig zunehmend denkt, 0,196. Auf diese Weise waren die Widerstände der Säule bei den vier Versuchen 12,352; 12,548; 12,744; 12,940.

Verfährt man auf gleiche Weise, wie oben, so erhält man:

$$p_1 + z = 39,165,$$

$$p_2 + z = 37,102,$$

$$p_3 + z = 36,146,$$

$$p_4 + z = 35,531.$$

Daraus folgt:

$$p_1 = 5,975 \text{ und } z = 33,190,$$

$$p_2 = 3,942 \quad - \quad z = 33,160,$$

$$p_3 = 2,934 \quad - \quad z = 33,212,$$

$$p_4 = 2,341 \quad - \quad z = 33,190.$$

Auf gleiche Weise wurde ein dritter Versuch vorgenommen, nur mit dem Unterschiede, dass das Voltameter ein mit dem fünften Gewichtstheile Schwefelsäure gesäuertes Wasser enthielt.

Die Säule hatte vor dem Versuche den Widerstand 14,116, nach dem Versuche 15,294, hiermit waren die Widerstände der Säule bei den vier Versuchen: 14,116; 14,509; 14,902; 15,295.

Die Angaben mit dem Voltameter waren:

Entfernung der Elektroden.	Entfernung der Drähte.	Reducirte Stromgrösse.
1"	1",5	0,6667
2"	2",1	0,4762
3"	2",7	0,3704
4"	3",3	0,3030

Der Widerstand des Elektrolyten bei 1" Entfernung der Elektroden betrug hier nur 15' des Hülfdrahtes. Hier erhält man:

$$p_1 + z = 39,411 \quad p_1 = 6,236 \quad z = 33,175$$

$$p_2 + z = 37,628 \quad p_2 = 4,454 \quad z = 33,174$$

$$p_3 + z = 36,635 \quad p_3 = 3,465 \quad z = 33,170$$

$$p_4 + z = 36,009 \quad p_4 = 2,834 \quad z = 33,175.$$

Die Resultate aller dieser Versuche sind sehr zufriedenstellend und lassen einige wichtige Folgerungen zu. Aus der Constanz der Gröfse  $z$  bei allen diesen Versuchen folgt, daß die Menge der Schwefelsäure in diesem Elektrolyten auf seine Zersetzungswiderstandskraft keinen unmittelbaren Einfluß habe, und daß daher die gefundene Gröfse  $z$  die Zersetzungswiderstandskraft des reinen Wassers bedeute.

Betrachtet man die Leitungswiderstände der mit  $\frac{1}{3}$ ,  $\frac{1}{10}$ ,  $\frac{1}{20}$  Schwefelsäure gesäuerten Wassers, so verhalten sie sich beinahe wie 15 : 25 : 45, indem die Mengen der Schwefelsäure in dem Verhältnisse wie 4 : 2 : 1 zu einander stehen. Wenn bei Verminderung der Schwefelsäure nach der letzten Progression die Widerstände nach der ersten zunehmen, was wirklich der Fall zu sein scheint, so beträgt der Leitungswiderstand des Wassers, welches den 50000sten Gewichtstheil Schwefelsäure enthält, die sich in ihm noch immer nachweisen läßt, schon 100000 Fuß des dünnen Hülfdrahtes. Chemisch reines Wasser würde auf diese Weise so einen Widerstand darbieten, daß jede Bemühung, dasselbe durch Elektricität zu zersetzen, fruchtlos sein müßte. So wie die Schwefelsäure das Wasser leitend und hierdurch zersetzbarmacht, ohne seine Zersetzungswiderstandskraft zu ändern, so könnte man auch andere Stoffe, die bis jetzt, vielleicht nur ihres schlechten Leitungsvermögens wegen, der Zersetzung widerstanden, durch Hinzufügung eines andern Stoffes, der sich zu ihnen, wie die Schwefelsäure zum Wasser verhielt, zersetzbarmachen. Auf diese Weise kann man sich der Hoffnung hingeben, die Affinitäten der Bestandtheile der Elektrolyten werden mit der Zeit durch Zahlen ausgedrückt und in eine Reihe gebracht werden können, woraus der Chemie kein unbedeutender Nutzen erwachsen dürfte. Mehrere Vorversuche, die ich schon mit

einigen Stoffen vorgenommen habe, lassen mich erwarten, dass diese Hoffnung keine eitle seyn werde.

Ein neues, weites Feld eröffnet sich hier dem Experimentator, nur wäre zu wünschen, dass diese Anregung mehrseitige Beachtung fände.

Prag, im November 1814.

**Nachschrift.** Wiewohl auch ich der Meinung bin, dass die Polarisations-Erscheinungen noch ein weites Feld der Untersuchung darbieten, so muss ich doch gestehen, dass mir die Weise, auf welche der geehrte Hr. Verf. es zu erweitern gesucht hat, keine glückliche zu seyn scheint. Die Zerfällung der Gegenkraft in eine elektromotorische (die Polarisationskraft) und in eine andere (Zersetzungskraft), die, nach Entfernung der primären Kette, keinen sekundären Strom soll hervorbringen können, ist meiner besten Ueberzeugung nach eine ganz unnöthige und ungerechtfertigte Complication. Wenn wirklich die Polarisationskraft so klein wäre, wie der Hr. Verf. gefunden hat, woher käme es denn, dass schon zwei polarisirte Plattenpaare eine so lebhafte Wasserzersetzung bewirken, wie sich mittelst der Wippe beobachten lässt (Annal. Bd. 61 S. 596 etc.). Ich möchte den Hrn. Verf. namentlich auffordern, das a. a. O. S. 608 beschriebene Verfahren einmal anzuwenden, um sich zu überzeugen, dass die Polarisationskraft vollkommen gross genug ist, um die Annahme einer Zersetzungskraft überflüssig zu machen. Eben so ist die Annahme unrichtig, dass die Polarisationskraft proportional sey der Stromstärke; sie ist allerdings variabel, variiert aber in geringerem Verhältnis als letztere, und nähert sich, mit steigendem Werthe dieser, asymptotisch einer constanten Grösse.

P.

**IV. Ueber den Einfluss der Elemente auf die Siedhitze;**  
**von H. Schröder.**

(Zugleich als Entgegnung auf Herrn Prof. Kopp's Kritik im Bd. 63 S. 283—311 dieser Annalen).

§. 1. Ich habe in meiner Schrift: „Die Siedhitze der chemischen Verbindungen etc.“, so wie in meinem jüngsten Aufsatze „über einige Gruppen von Verbindungen, welche sich, ihrer Elementarzusammensetzung nach, um ein oder mehrere Aequivalente des Kohlenwasserstoffs  $C_2H_4$  unterscheiden“ (Seite 96 dieser Bandes), nachgewiesen, dass der Kohlenwasserstoff  $C_2H_4$  sehr häufig die Siedhitze einer Substanz durch sein Hinzutreten um  $21^\circ$  erhöht.

§. 2. Ich habe im §. 9 meiner Schrift folgende Relationen von Substanzen aufgestellt, welche sich um  $C_2O_2$  ihrer Elementarzusammensetzung nach, und um  $57^\circ$  bis  $61^\circ$  ihrer Siedhitze nach, unterscheiden.

Substanz.	Beobachtete Siedhitze.	Differenz.
$C_2H_8O_2$ , Holzgeist	$60^\circ$ , Kane	
$C_4H_8O_4$ , Essigsäurehydrat	$120^\circ$ , Dumas, Liebig	$60^\circ$
$C_{10}H_{20}O_n$ , Kohlensäureäther	$125^\circ$ b. $126^\circ$ , Ettling	
$C_{12}H_{20}O_8$ , oxalsäures Aethyloxid	$183^\circ$ b. $184^\circ$ , Dumas u. Boullay	$57^\circ$ b. $59^\circ$
$C_{18}H_{24}$ , Cumin	$144^\circ$ , Gerhardt u. Cahours	
$C_{22}H_{24}O_4$ , zimmtsäures Aethyloxid	$260^\circ$ , Marchand	$\frac{116}{2} = 58^\circ$

Substanz.	Beobachtete Siedhitze	Differenz.
$C_{10}H_{16}$ , Kohlenwasserstoff B	50°, Couérbe	$\frac{172^{\circ} b. 174^{\circ}}{3} = 57^{\circ}$
$C_{16}H_{16}O_6$ , salicylsaurer Methyloxyd	222° b. 224°, Cahours	b. 58°
$C_{12}H_{16}$ , Kohlenwasserstoff C	80°, Couérbe	
$C_{16}H_{16}O_4$ , benzoësaures Methyloxyd	198°, Dumas u. Péligot	$\frac{118,5}{2} = 59^{\circ}$ b. 60°

Ich kann diesen Relationen nunmehr noch die folgenden hinzufügen:

$C_8H_{16}$ , Kohlenwasserstoff A	25° b. 30°, Couérbe	$\frac{184^{\circ} b. 179^{\circ}}{3} = 59^{\circ}$
$C_{14}H_{16}O_6$ , Brenzschleimäther	209°, Malaguti	b. 61°
$C_4H_8O_4$ , ameisen-saures Methyloxyd	36° b. 38°, Dumas u. Péligot	$\frac{122^{\circ} b. 124^{\circ}}{2} = 62^{\circ}$
$C_8H_8O_8$ , Aconitsäure	160°, Buchner jun.	b. 61°
$C_{12}H_{24}O_4$ , butter-saures Aethyloxyd	110°, Pelouze u. Gélis	$\frac{126}{2} = 63^{\circ}$
$C_{16}H_{28}O_8$ , aconitsaures Aethyloxyd	236°, Crasso	
$C_4H_8Cl_4$ , Eth.hydr. monochlor.	65°, Regnault	
$C_6H_8Cl_4O_2$ , Mesitylchloral	126,5°, Kane	61,5°
$C_4H_{14}N_2O_2$ , Aldehydammoniak	100°, Liebig	
$C_8H_{14}N_2O_6$ , Oxamethan	220°, Dumas	$\frac{120}{2} = 60^{\circ}$

Diese zahlreichen Fälle zeigen, dass  $C_2O_2$  häufig durch seinen Hinzutritt zu der Elementarzusammensetzung einer Substanz die Siedhitze um eine constante Anzahl Grade erhöht. Ich halte 60°,5 für den wahrscheinlichsten Werth.

§. 3. Im §. 11 meiner Schrift habe ich gezeigt, dass in

in sehr vielen Fällen die Siedhitze um etwa  $40^{\circ}$  erhöht wird, wenn in die Elementarzusammensetzung einer Substanz O<sub>2</sub> für H<sub>4</sub> eintritt.

Substanz.	Beobachtete Siedhitze.	Differenz.
C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> , Holzgeist	60°, Kane	
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> , Ameisen-säurehydrat	99°, Liebig	39°
C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> , Alkohol	78°, Gay-Lussac	
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub> , Essigsäu-rehydrat	120°, Liebig, Du-mas	42°
C <sub>10</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> , Fuselöl	132°, Dumas	
C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub> , Vale-riansäurehydrat	134°, Rieker 175°, Dumas u. Stafs	41° b. 43°

Auf diese Relationen hatte schon früher Kopp aufmerksam gemacht. Ich habe dieselben §. 11. meiner Schrift noch durch folgende vermehrt:

C <sub>8</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> , Aether	36°, Gay-Lussac	
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> , essigs. Aethyloxyd	74°, Dumas	38°
C <sub>20</sub> H <sub>28</sub> , Campho-gen	175°, Delalande	
C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> , Cumino-lol	220°, Gerhardt u. Cahours	45°
C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> , Menthen	163°, Walter	
C <sub>20</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub> , Cam-pher	204°, Dumas	41°

Ich kann denselben nunmehr noch die nachfolgenden hinzufügen.

C <sub>20</sub> H <sub>32</sub> , Caoutchin	172°, Hinly	
C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub> , Cumin-säure	250°, Gerhardt u. Cahours	$\frac{78}{2}=39^{\circ}$
C <sub>20</sub> H <sub>32</sub> , Citronyl	165°, Soubeiran u. Capitaine	
C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub> , Nel-kensäurehydrat	243°, Ettling	$\frac{78}{8}=39^{\circ}$

Substanz.	Beobachtete Siedhitze.	Differenz.
$C_8H_{20}O_2$ , Aether	36°, Gay-Lussac	
$C_8H_8O_8$ , Aconitsäure	160°, Buchner jun.	$\frac{124}{3}=41^{\circ}$
$C_{20}H_{40}O_2$ , Pfeffermünzstearopten	208°, Dumas 213°,5, Walter	
$C_{20}H_{36}O_4$ , Campholsäure	250°, Delalande	37° b. 42°

Ich habe in meiner Schrift darauf aufmerksam gemacht, dass die Siedhitzerhöhung um etwa 40°, wenn  $O_2$  für  $H_4$  eintritt, auch dafür angesehen werden könne, als ob  $C_2O_2$  für  $C_2H_4$  eintrete. Für  $C_2H_4$  habe ich den Einfluss 21°, für  $C_2O_2$  den Einfluss 61°,5 nachgewiesen;  $61^{\circ},5 - 21^{\circ}$  ist aber = 39°,5, also genau die hier beobachtete Erhöhung der Siedhitze.

§. 4. Im §. 33 meiner Schrift habe ich auf eine Regelmässigkeit in der Erhöhung der Siedhitze durch Hinzutritt von  $C_2O_4$  zur Elementarzusammensetzung einer Substanz aufmerksam gemacht. Ich habe dort folgende Relationen mitgetheilt:

Substanz.	Beobachtete Siedhitze.	Differenz.
$C_8H_{20}O_2$ , Aether	36°, Gay Lussac	
$C_{10}H_{20}O_6$ , Kohlensäureäther	125° b. 126°, Ettling	89° b. 90°
$C_{14}H_{28}O_4$ , essigs. Amyloxyd	125°, Cahours	
$C_{16}H_{28}O_8$ , bernsteins. Aethyloxyd	214°, d'Arcet	89°
$C_{14}H_{16}$ , Retin-naphtha	108°, Déville, Walter	
$C_{14}H_{16}O_4$ , benzoës. Methyloxyd	198°,5, Dumas u. Péligot	90°,5
$C_{12}H_{24}$ , Oleën	55°, Frémy	
$C_{16}H_{24}O_8$ , aconits. Aethyloxyd	236°, Crasso	$\frac{181}{2}=90^{\circ}$ b. 91°

Ich kann diese Relationen nunmehr noch durch die folgenden vermehren:

Substanz.	Beobachtete Siedhitze	Differenz.
$C_8H_{16}$ , Kohlenw.?	-2°, Bouchard.	
$C_{10}H_{16}O_4$ , Lac-tone anhydre	92°, Pérouze	94°
$C_{18}H_{24}$ , Retinyl	150°, Pelletier u. Walter	
$C_{20}H_{24}O_4$ , Nel-kensäurehydrat	243°, Ettling	93°

Diese Relationen scheinen mir einen regelmäfsigen Einfluss der Elemente  $C_2O_4$  auf die Siedhitze außer Zweifel zu setzen. Ich halte 90° für den wahrscheinlichsten Werth.

§. 5. Im §. 59 meiner Schrift habe ich aus den oben beigebrachten Relationen den Einfluss der Elemente auf die Siedhitze zu ermitteln gesucht. Ich hatte im §. 37 den Einfluss des Kohlenoxyds =  $C_2O_2$  zu 57°, den Einfluss der Kohlensäure =  $C_2O_4$  hatte ich zu 90° angenommen.

Nennt man nun den unbestimmten Einfluss des Kohlenstoffs =  $C_x$  in beiden Combinationen  $x$ , den des Sauerstoffs  $y$ , so hat man die beiden Gleichungen:

$$x+y=57,$$

$$x+2y=90,$$

woraus folgt  $x=24^{\circ}$  und  $y=32^{\circ}$ . Ich habe zur Controle diesen Werth von 24° für den Einfluss des Kohlenstoffs in den Einfluss des Methylens =  $C_2H_4$  mit 21° eingeführt, und erhielt sonach für  $H_4$  den Einfluss -3°. In der That hatte ich einige Relationen aufgefunden und im §. 56 mitgetheilt, welche anzudeuten schienen, dass der Einfluss von  $H_4$  auf die Siedhitze -3° sey. Hierin lag aber ein Irrthum, wie ich weiter unten zeigen werde. Die obigen Relationen führen zu einem sehr verschiedenen Einfluss der Elemente, wenn die aus denselben ent-

nommenen Zahlenwerthe nur wenig geändert werden. Nimmt man den Einfluss des Kohlenoxyds zu  $60^{\circ}, 5$ , den Einfluss der Kohlensäure zu  $90^{\circ}$  an, wie ich oben gethan habe, so erhält man statt der obigen Gleichungen die folgenden:  $x+y=60^{\circ}, 5$  und  $x+2y=90^{\circ}$ , woraus folgt  $x=31^{\circ}$  und  $y=29^{\circ}, 5$ . Führt man diesen Werth für den Kohlenstoff, nämlich  $31^{\circ}$ , in den Einfluss des Methylens mit  $21^{\circ}$  ein, so ergiebt sich als Einfluss des Wasserstoffs ( $H_4$ ) der Werth  $-10^{\circ}$ ; und mit diesem Werthe lassen sich sodann auch alle übrigen Regelmässigkeiten vollkommen vereinigen, die ich in meiner Schrift bereits mitgetheilt habe oder hier noch hinzufügen werde, während dies mit den auf die obige Weise ermittelten Werthen nicht möglich war. Ich werde durch das Nachfolgende vollkommen außer Zweifel setzen, dass die Siedhitze einer Substanz wirklich in der Regel durch den Eintritt von  $C_2$  um  $31^{\circ}$  erhöht, durch den Eintritt von  $O_2$  um  $29^{\circ}, 5$  erhöht, durch den Eintritt von  $H_4$  aber um  $10^{\circ}$  erniedrigt wird.

§. 6. Im §. 40 meiner Schrift habe ich gezeigt, dass  $C_4H_4$ , welchen Kohlenwasserstoff ich Formyl nannte, sehr häufig mit dem Einfluss  $52^{\circ}$  auf die Siedhitze kommt. Ich stellte daselbst folgende Relationen auf:

Substanz.	Beobachtete Siedhitze.	Differenz.
$C_{12}H_{12}$ , Benzin	$86^{\circ}$ , Mitscherlich	
$C_{16}H_{16}$ , Cinnamin	$140^{\circ}$ , Gerhardt u. Cahours	$54^{\circ}$
$C_{14}H_{12}O_4$ , Benzoësäurehydrat	$239^{\circ}$ , Mitscherlich	
$C_{18}H_{16}O_4$ , Zimmtsäurehydrat	$290^{\circ}$ , Dumas u. Pélidot	$51^{\circ}$
$C_{18}H_{20}O_4$ , bensoës. Aethyloxyd	$209^{\circ}$ , Dumas u. Boullay	
$C_{22}H_{24}O_4$ , zimmtsaur. Aethyloxyd	$260^{\circ}$ , Marchand	$51^{\circ}$

* Substanz.	Beobachtete Siedhitze.	Differenz.
$C_{12}H_{20}O_8$ , oxals. Aethyloxyd	183° b. 184°, Du- mas u. Boullay	
$C_{16}H_{24}O_8$ , aco- nits. Aethyloxyd	236°, Crasso	52° b. 53°
$C_{10}H_{16}$ Kohlenw. B.	50°, Couérbe	
$C_{18}H_{24}$ , Retinyl	150°, Pelletier u. Walter	$\frac{100}{2} = 50^{\circ}$
$C_{12}H_{24}$ , Oleën $C_{20}H_{32}$ , Terpen- tinöl	55°, Frémy 156° b. 165°, Soub. u. Capit.	$\frac{101 b. 110}{2} = 50^{\circ}$ b. 55°

Ich kann diesen Relationen nunmehr noch die nachfolgenden hinzufügen:

$C_8H_{16}$ , Kohlenw.A.	25°, Couérbe	
$C_{12}H_{20}$ , Naphtha	86°, Saussure	51°
$C_8H_{16}$ , Caoutchen	15°, Bouchardat	
$C_{20}H_{28}$ , Campho- gen	175°, Delalande	$\frac{160}{3} = 53^{\circ}$
$C_{10}H_{20}$ , Paramy- lène	39°, Balard	
$C_{14}H_{24}$ , Naphtha	85° b. 90°, Pelle- tier u. Walter	46° b. 51°
$C_{16}H_{32}$ , Elaën	110°, Frémy	53°
$C_{20}H_{36}$ , Menthens	163°, Walter	
$C_4H_8O_2$ , Aldehyd	22°, Liebig	
$C_{20}H_{24}O_2$ , Anis- stearopten	222° b. 225°, Ca- hours	$\frac{200 b. 205}{4} = 50^{\circ}$ b. 51°
$C_4H_8O_4$ , ameisens. Methyloxyd	36° b. 38°, Du- mas u. Péligot	$\frac{205 b. 207}{4} = 51^{\circ}$ b.
$C_{20}H_{24}O_4$ , Nel- kensäurehydrat	243°, Ettling	52°
$C_8H_{10}O_2$ , Aether	36°, Gay-Lussac	
$C_{20}H_{32}O_2$ , Oelaus Mentha Puleg.	182° b. 188°, Kane	$\frac{146 b. 152}{3} = 49^{\circ}$ b. 51°
$C_{12}H_{10}N_2$ , Stick- stoffbenzid	193°, Mitscher- lich	
$C_{20}H_{18}N_2$ , Naph- thalidin	300°, Zinnin	$\frac{107}{2} = 53^{\circ}$

Diese höchst zahlreichen Relationen beweisen gewiss einen regelmässigen Einfluss der Combination  $C_4H_4$  von Kohlenstoff und Wasserstoff; er ist  $52^\circ$ . Nach der Ansicht von dem Einfluss der Elemente, die ich in meiner Schrift entwickelt habe, schien derselbe in dieser Combination ein anderer zu seyn, als im Methylen= $C_2H_4$ . Nach der verbesserten Ansicht von dem Einflusse des Kohlenstoffs und Wasserstoffs, die ich im vorigen Paragraphen entwickelt habe, zeigt sich, dass er der nämliche ist. Der Einfluss des Methylens= $C_2H_4$  war  $21^\circ$ , der des Formyls= $C_4H_4$  ist  $52^\circ$ ; nennt man  $x$  den Einfluss von  $C_2$ ,  $y$  den Einfluss von  $H_4$ , so hat man die Gleichungen  $x+y=21^\circ$  und  $2x+y=52^\circ$ , woraus folgt  $x=31^\circ$ ,  $y=-10^\circ$ ; wir erhalten also dieselben Werthe für den Kohlenstoff und Wasserstoff, wie im vorigen Paragraphen.

§. 7. Ich habe in den §§. 41 und 46 meiner Schrift eine Reihe von solchen Substanzen mitgetheilt, welche sich ihrer Elementarzusammensetzung nach nur in den Kohlenstoffatomen, ihrer Siedhitze nach für jedes  $C_2$  um  $31^\circ$  unterscheiden. Ich führe folgende Fälle an:

Substanz.	Beobachtete Siedhitze.	Differenz
$C_{14}H_{16}$ , Retin-naphtha	108°, Walter	
$C_{16}H_{16}$ , Cinnamin	140°, Gerhardt u. Cahours	32°
$C_{12}H_{24}$ , Oleën	55°, Frémy	$\frac{95}{3}=31^\circ$ b. $32^\circ$
$C_{18}H_{24}$ , Retinyl	150°, Walter	
$C_8H_{16}O_4$ , essigs. Aethyloxyd	74°, Dumas u. Boullay	$\frac{124}{4}=31^\circ$
$C_{16}H_{16}O_4$ , benzoës. Methyloxyd	198°,5, Dumas u. Péligot	
$C_{12}H_{24}O_4$ , butter-saur. Aethyloxyd	110°, Pelouze u. Gélis	
$C_{22}H_{24}O_4$ , zimmt-saur. Aethyloxyd	260°, Marchand	$\frac{150}{5}=30^\circ$

Substanz.	Beobachtete Siedhitze.	Differenz.
$C_6H_{12}O_4$ , essigs. Methyloxyd	58°, Dumas u. Pélidot	$\frac{124}{4}=31^{\circ}$
$C_{14}H_{12}O_4$ , salicylige Säure	182°, Ettling	
$C_6H_{12}O_2$ , Essiggeist	56°, Dumas	$\frac{124}{4}=31^{\circ}$
$C_{14}H_{12}O_2$ , Bittermandelöl	180°, Laurent	
$C_6H_{16}O_4$ , Methyllal	42°, Malaguti	
$C_8H_{16}O_4$ , Essigäther	74°, Dumas u. Boullay	32°
$C_8H_{16}O_4$ , Methyllal	42°, Malaguti	
$C_{16}H_{16}O_4$ , benzoës. Methyloxyd	198°,5, Dumas u. Pélidot	$\frac{156,5}{5}=31^{\circ}$

Diese Relationen sind so sprechend, dass mir gewiss nicht entgangen wäre, darin den wahren Einfluss des Kohlenstoffs zu erkennen, wenn ich über diesen nicht schon eine Ansicht hätte gefasst gehabt, ehe ich jene gehörig gewürdigte hatte. Ich habe bald nach Versendung meiner Schrift bemerkt, welchen Aufschluss die richtige Würdigung dieser Relationen über alle übrigen zu geben geeignet ist. Ich kann nunmehr zu obigen Relationen noch die folgenden hinzufügen:

Substanz.	Beobachtete Siedhitze.	Differenz.
$C_8H_{16}$ , Caoutchen	15°, Bouchardat	
$C_{14}H_{16}$ , Retin-naphtha	108°, Walter	$\frac{93}{3}=31^{\circ}$
$C_8H_{16}$ , Caoutchen	15°, Bouchardat	
$C_{16}H_{16}$ , Cinnamin	140°, Gerhardt u. Cahours	$\frac{125}{4}=31^{\circ}$
$C_{12}H_{24}$ , Oleën	55°, Frémy	
$C_{14}H_{24}$ , Naphtha	85°, Pelletier u. Walter	30°

Substanz.	Beobachtete Siedhitze.	Differenz.
$C_{18}H_{24}$ , Retinyl $C_{14}H_{24}$ , Naphtha	150°, Walter 85°, Pelletier u. Walter	$\frac{65}{2} = 32^{\circ}$
$C_{16}H_{32}$ , Elaén $C_{20}H_{32}$ , Caoutchin	110°, Frémy 172°, Himly	$\frac{62}{2} = 31^{\circ}$
$C_{18}H_{32}$ , Campholen	135°, Delalande	
$C_{20}H_{32}$ , Citronyl	165°, Soubeiran u. Capitaine	30°
$C_4H_8O_2$ , Aldehyd $C_6H_8O_2$ , Acroléin	21°, Liebig 52°, Redtenbacher	30° b. 31°
$C_{16}H_{32}O_4$ , capron-saur. Aethyloxyd $C_{24}H_{32}O_4$ , cumin-saur. Aethyloxyd	120°, Lerch 240°, Gerhardt u. Cahours	$\frac{120}{4} = 30^{\circ}$

Diese außerordentlich zahlreichen Relationen von unerwartet genauer Uebereinstimmung beweisen einen normalen Einfluss des Kohlenstoffs =  $C_2$  mit 31°. Der Einfluss des Kohlenstoffs ergibt sich daher auf directem Wege genau ebenso, als aus den Combinationen der Einflüsse von  $C_2O_2$  und  $C_2O_4$  einerseits, und der Einflüsse von  $C_2H_4$  und  $C_4H_4$  andererseits.

§. 8. Im §. 47 meiner Schrift habe ich eine Reihe von Relationen mitgetheilt, aus welchen hervorgeht, dass auch der Eintritt des Sauerstoffs =  $O_2$  in die Elementarzusammensetzung einer Substanz in vielen Fällen eine normale Erhöhung der Siedhitze zur Folge hat.

Ich habe daselbst folgende Relationen mitgetheilt:

Substanz.	Beobachtete Siedhitze.	Differenz.
$C_8H_{16}$ , Caoutchen	14°,5, Boucharat	
$C_8H_{16}O_4$ , Essigäther	74°, Dumas u. Boullay	$\frac{59,5}{2} = 30^{\circ}$

Substanz.	Beobachtete Siedhitze.	Differenz.
$C_{16}H_{16}$ , Cinnamin	140°, Gerhardt u. Cahours	$\frac{59}{2} = 29^{\circ}$ b. 30°
$C_{16}H_{16}O_4$ , benzoës. Methyloxyd	199°, Dumas u. Péligot	
$C_{12}H_{24}$ , Oleën	55°, Frémy	
$C_{12}H_{24}O_4$ , butter-saures Aethyloxyd	110°, Pelouze u. Gélis	$\frac{55}{2} = 27^{\circ}$ b. 28°
$C_{16}H_{16}$ , Cinnamin	140°, Gerhardt u. Cahours	
$C_{16}H_{16}O_6$ , salicyls. Methyloxyd	222° b. 224°, Cahours	$\frac{82 b. 84}{3} = 27^{\circ}$ b. 28°

Ich kann diesen Relationen nunmehr noch die nachfolgenden hinzufügen:

$C_{20}H_{24}O_2$ , Cuminal	220°, Gerhardt u. Cahours	$30^{\circ}$
$C_{20}H_{24}O_4$ , Cumin-säure	250°, Gerhardt u. Cahours	
$C_{10}H_{20}$ , Paramylène	39°, Balard	
$C_{10}H_{20}O_6$ , koh-lens. Aethyloxyd	125°, Ettling	$\frac{86,5}{3} = 28$ b. 29°
$C_4H_4Cl_8$ , Éth. hydr. trichloruré	102°, Regnault	
$C_4H_4Cl_8O_2$ , Éth. méthyl. bichloruré	130°, Regnault	$28^{\circ}$
$C_4Cl_8$ , Kohlenschlorid	71° b. 77°, Faraday	
$C_4Cl_8O_2$ , Aldéhyde chloré	100° b. 105°, Malaguti	$28^{\circ}$ b. 29°
$C_{10}H_{20}$ , Paramylène	39°, Balard	
$C_{10}H_{20}O_4$ , butter-saur. Methylxyd	102°, Pelouze u. Gélis	$\frac{63}{2} = 31^{\circ}$ b. 32°
$C_{12}H_{20}$ , Naphtha	86°, Saussure	
$C_{12}H_{20}O_2$ , Mesityloxyd	120°, Kane	$34^{\circ}$

Substanz.	Beobachtete Siedhitze.	Differenz.
$C_{24}H_{32}O_2$ , Dragonöl	205°, Laurent	
$C_{24}H_{32}O_4$ , cumin-saur. Aethyloxyd	240°, Gerhardt u. Cahours	35°

Diese Relationen machen einen normalen Einfluss des Sauerstoffs von 29°,5, so wie er aus den combinirten Einflüssen von  $C_2O_2$  und  $C_2O_4$  abgeleitet wurde, unzweifelhaft. Sie stimmen weniger genau unter einander überein, als die früher für andere Elemente und ihre Combinationen, namentlich den Kohlenstoff, mitgetheilten Relationen. Ich habe sehr gewichtige Gründe, in diesem Mangel einer vollkommneren Uebereinstimmung nicht eine Ungenauigkeit der Beobachtungen, sondern einen geänderten und wechselnden Einfluss eines anderen Elementes zu erkennen; worauf ich indessen hier nicht näher eingehen kann. Sie stimmen immerhin noch genauer über ein, als das Vertrauen, welches Kopp den vorhandenen Beobachtungen schenkt, erwarten lässt.

§. 9. Wir haben oben aus dem Einfluss des Methylens= $C_2H_4$  und des Formyls= $C_4H_4$  den Einfluss des Wasserstoffs= $H_4$  zu  $-10^\circ$  berechnet. Auch dieser Einfluss des Wasserstoffs lässt sich durch eine Reihe von Thatsachen direct bestätigen. Es war mir dies zur Zeit, als ich meine Schrift dem Druck übergab, entgangen; ich habe es aber bald nachher wahrgenommen und die Verbesserungen gefunden, welche dadurch bei einem grossen Theile der in meiner Schrift entwickelten Betrachtungen angebracht werden können. Dass der Wasserstoff= $H_4$  in der Regel durch seinen Hinzutritt zur Elementarzusammensetzung einer Substanz die Siedhitze um  $10^\circ$  erniedrigt, kann ich durch nachfolgende Relationen direct beweisen:

Substanz.	Beobachtete Siedhitze.	Differenz.
$C_{12}H_{12}$ , Benzin	86°, Mitscherlich	$\frac{30}{3} = -10^{\circ}$
$C_{12}H_{24}$ , Oleen	55°, Frémy	
$C_{20}H_{32}O_2$ , Campher	204°, Dumas	$\frac{-18 b. 21}{2} = -9^{\circ}$
$C_{20}H_{24}O_2$ , Anis-stearopten	222° b. 225°, Ca-hours	b. $-10^{\circ}$
$C_{10}H_{16}$ , Kohlenw. B.	50°, Couérbe	$-11^{\circ}$
$C_{10}H_{20}$ , Paramylène	39°, Balard	
$C_{20}H_{32}O_2$ , Oelaus Mentha Puleg.	182° b. 188°, Kane	$-9^{\circ}$ bis $-13^{\circ}$
$C_{20}H_{36}O_2$ , Caje-putöl	173° b. 175°, Blanch. u. Sell	
$C_{14}H_{16}$ , Retin-naphtha	108°, Walter	$\frac{-18 b. 23}{2} = -9^{\circ}$
$C_{14}H_{24}$ , Naphtha	85° b. 90°, Pel-letier u. Walter	b. $-11^{\circ}$
$C_6H_{12}O_4$ , ameisen-saur. Aethyloxyd	53°, Liebig	$-11^{\circ}$
$C_6H_{16}O_4$ , Meth-y-lal	42°, Malaguti	
$C_{14}H_{28}O_2$ , Butyron	140° b. 144°, Chancel	$\frac{-36 b. 40}{4} = -9^{\circ}$
$C_{14}H_{12}O_2$ , Bitter-mandelöl	180°, Laurent	b. $-10^{\circ}$
$C_{20}H_{32}$ , Caoutchin	172°, Himly	$-9^{\circ}$
$C_{20}H_{36}$ , Menthen	163°, Walter	
$C_{18}H_{28}O_8$ , itacon-saur. Aethyloxyd	227°, Crasso	
$C_{18}H_{32}O_8$ , brenz-weins. Aethyloxyd	218°, Malaguti	$-9^{\circ}$
$C_{12}H_{10}N_2$ , Stick-stoffbenzid	193°, Mitscherlich	
$C_{12}H_{14}N_2$ , Kyanol	182°, Hoffmann	$-11^{\circ}$

§. 10. Die im Vorhergehenden nachgewiesenen Einflüsse der Elemente lassen sich noch durch eine sehr große Reihe anderer Relationen bestätigen, welche ich nunmehr mittheilen werde.

Aus dem Einflusse des Kohlenstoffs = C<sub>2</sub> zu 31° und des Sauerstoffs = O<sub>2</sub> zu 29°,5 folgt:

Wenn sich zwei Substanzen um C<sub>4</sub>O<sub>2</sub> der Elementarzusammensetzung nach unterscheiden, so müssen sie sich in der Siedhitze, falls der Einfluss der Elemente der normale ist, um 2×31° + 29°,5 = 91°,5 unterscheiden. Dies wird bestätigt durch die Relationen:

Substanz.	Beobachtete Siedhitze.	Differenz.
C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> , Elaën	110°, Frémy	
C <sub>20</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub> , Campher	204°, Dumas	94°
C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> , Oleën	55°, Frémy	188
C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub> , Nellkensäurehydrat	243°, Ettling	— = 94°
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> , Caoutchen	15°, Bouchardat	184
C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> , benzoës. Methyloxyd	199°, Dumas u. Péligot	— = 92°

Wenn C<sub>2</sub> für O<sub>2</sub> eintritt, so muss die Siedhitze um 31° - 29°,5 = 1°,5 erhöht werden:

C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> , Paramylène	39°, Balard	3°
C <sub>8</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> , Aether	36°, Gay-Lussac	
C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> , Naphthalin	212°, Dumas	
C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> O <sub>6</sub> , brenzsleimsaures Aethyloxyd	208° b. 210°, Maggi	2 b. 4 — = 1°

Wenn C<sub>6</sub> für O<sub>4</sub> eintritt, so muss die Siedhitze um 3×31° - 2×29°,5 = 34° erhöht werden:

Substanz.	Beobachtete Siedhitze.	Differenz.
$C_{12}H_{12}$ , Benzin $C_6H_{12}O_4$ , ameisen-saur. Aethyloxyd	86°, Mitscherlich 53°, Liebig	33°
$C_{14}H_{16}$ , Retin-naphtha	108°, Walter	
$C_8H_{16}O_4$ , Essig-äther	74°, Dumas u. Boullay	34°
$C_{18}H_{24}$ , Cumin	144°, Gerhardt u. Cahours	
$C_{12}H_{24}O_4$ , butter-saures Aethyloxyd	110°, Pelouze u. Gélis	34°

Wenn  $C_8$  für  $O_4$  eintritt, muß die Siedhitze um  $4 \times 31^\circ - 2 \times 29^\circ, 5 = 65^\circ$  steigen:

$C_6H_{16}O_4$ , Methy-lal	42°, Malaguti	
$C_{14}H_{16}$ , Retin-naphtha	108°, Walter	66°
$C_8H_{16}O_4$ , Essig-äther	74°, Dumas	
$C_{16}H_{16}$ , Cinnamin	140°, Gerhardt u. Cahours	66°

Wenn  $C_4O_6$  eintritt, muß die Siedhitze um  $2 \times 31^\circ + 3 \times 29^\circ, 5 = 149^\circ, 5$  steigen:

$C_8H_{20}O_2$ , Aether	36°, Gay-Lussac	
$C_{12}H_{20}O_8$ , Oxal-äther	184°, Dumas u. Boullay	148°

Wenn  $C_{10}O_2$  eintritt, muß die Siedhitze um  $5 \times 31^\circ + 29^\circ, 5 = 184^\circ, 5$  steigen:

$C_6H_{16}O_4$ , Methy-lal	42°, Malaguti	
$C_{16}H_{16}O_6$ , salicylsaur. Methylxyd	222° b. 224°, Ca-hours	180° b. 182°

Ich könnte solcher Relationen noch mehrere beibringen.

§. 11. Suchen wir die Thatsache, daß  $O_2$  einen

normalen Einfluss =  $29^{\circ}5$ ,  $H_4$  einen normalen Einfluss =  $-10^{\circ}$  hat, auch durch einige Substanzen zu prüfen, welche sich durch eine Combination von Sauerstoff- und Wasserstoff-Elementen unterscheiden. Wenn der Einfluss der Elemente der normale ist, so müssen folgende Verhältnisse stattfinden:

Durch Hinzutritt von  $H_4O_2$  muss die Siedhitze um  $29^{\circ}5 - 10^{\circ} = 19^{\circ}5$  erhöht werden:

Substanz.	Beobachtete Siedhitze.	Differenz.
$C_8H_{16}$ , Caoutchen	$15^{\circ}$ , Bouchardat	$21^{\circ}$
$C_8H_{20}O_2$ , Aether	$36^{\circ}$ , Gay-Lussac	
$C_{24}H_{32}O_2$ , Dragonöl	$205^{\circ}$ , Laurent	$\frac{57}{3} = 19^{\circ}$
$C_{24}H_{44}O_8$ , oxalsaur. Amyloxyd	$262^{\circ}$ , Balard	

Durch Hinzutritt von  $H_{12}O_4$  muss die Siedhitze um  $2 \times 29^{\circ}5 - 3 \times 10^{\circ} = 29^{\circ}$  erhöht werden:

$C_{14}H_{16}$ , Retin-naphtha	$108^{\circ}$ , Walter	
$C_{14}H_{28}O_4$ , Valerianäther	$134^{\circ}$ , Walter	$26^{\circ}$

Durch Hinzutritt von  $H_4O_4$  muss die Siedhitze um  $2 \times 29^{\circ}5 - 10^{\circ} = 49^{\circ}$  erhöht werden:

$C_{12}H_{12}$ , Benzin	$86^{\circ}$ , Mitscherlich	
$C_{12}H_{20}O_8$ , Oxaläther	$184^{\circ}$ , Dumas u. Boullay	$\frac{98}{2} = 49^{\circ}$
$C_{16}H_{16}$ , Cinnamin	$140^{\circ}$ , Gerhardt u. Cahours	
$C_{16}H_{24}O_8$ , Acetonäther	$236^{\circ}$ , Crasso	$\frac{96}{2} = 48^{\circ}$

Durch Hinzutritt von  $O_8$  für  $H_4$  muss die Siedhitze um  $4 \times 29^{\circ}5 + 10^{\circ} = 132^{\circ}$  erhöht werden:

$C_{12}H_{24}$ , Oleën	$55^{\circ}$ , Frémy	
$C_{12}H_{20}O_8$ , Oxaläther	$184^{\circ}$ , Dumas u. Boullay	$129^{\circ}$

Durch Hinzutritt von  $O_2$  für  $H_{12}$  muss die Siedhitze um  $29^{\circ}5 + 3 \times 10^{\circ} = 49^{\circ}5$  erhöht werden:

Substanz.	Beobachtete Siedhitze.	Differenz.
$C_{20}H_{36}$ , Menthen	$163^{\circ}$ , Walter	
$C_{20}H_{24}O_2$ , Anis-stearopten	$222^{\circ}$ b. $225^{\circ}$ , Ca-hours	$59^{\circ}$ b. $62^{\circ}$

Auch diesen Relationen könnte ich noch einige hinzufügen.

§. 12. Dass der Kohlenstoff =  $C_2$  einen normalen Einfluss von  $31^{\circ}$ , der Wasserstoff =  $H_4$  einen normalen Einfluss =  $-10^{\circ}$  hat, lässt sich für so viele Substanzen nachweisen, welche sich durch eine Combination von Kohlenstoff- und Wasserstoff-Elementen in ihrer Elementarzusammensetzung unterscheiden, dass ich die Mittheilung dieser Relationen nothwendig beschränken muss, um nicht weitläufig zu werden; dabei ist die Uebereinstimmung der Rechnung mit der Beobachtung so groß, dass ich mir über diese Uebereinstimmung nachher noch einige Worte gestatten muss. Suchen wir diese That-sache zuerst an einigen Kohlenwasserstoffen zu prüfen. In vollkommenem Einklang mit dem oben ermittelten Einflusse der Elemente stehen zunächst folgende Kohlenwasserstoffe unter einander, als: Caoutchen, Oleën, Benzin, Retinnaphtha, Naphtha, Cinnamin, Retinyl, Terpentinöl. Ich werde nur einige der hieraus entspringenden Relationen hier angeben.

Durch Hinzutritt von  $C_{12}H_{16}$  muss die Siedhitze um  $6 \times 31^{\circ} - 4 \times 10^{\circ} = 146^{\circ}$  erhöht werden:

Substanz.	Beobachtete Siedhitze.	Differenz.
$C_8H_{16}$ , Caoutchen	$14^{\circ}$ , Bouchardat	
$C_{20}H_{32}$ , Terpentinöl	$156^{\circ}$ b. $165^{\circ}$ , Blanch. u. Sell	$142^{\circ}$ b. $151^{\circ}$

Durch Hinzutritt von  $C_4$  für  $H_4$  muß die Siedhitze um  $2 \times 31^\circ + 10^\circ = 72^\circ$  erhöht werden:

Substanz.	Beobachtete Siedhitze.	Differenz.
$C_8H_{16}$ , Caoutchen	14°, Bouchardat	72°
$C_{12}H_{12}$ , Benzin	86°, Mitscherlich	

Durch Hinzutritt von  $C_2$  für  $H_8$  muß sich die Siedhitze um  $31^\circ + 2 \times 10^\circ = 51^\circ$  erhöhen:

$C_{12}H_{24}$ , Oleën	55°, Frémy	
$C_{14}H_{16}$ , Retin-naphtha	108°, Walter	53°

Durch Hinzutritt von  $C_4$  für  $H_8$  muß sich die Siedhitze um  $2 \times 31^\circ + 2 \times 10^\circ = 82^\circ$  erhöhen:

$C_{12}H_{24}$ , Oleën	55°, Frémy	
$C_{16}H_{16}$ , Cinnamin	140°, Gerhardt u. Cahours	85°

Durch Hinzutritt von  $C_2H_8$  muß sich die Siedhitze um  $31 - 2 \times 10 = 11^\circ$  erhöhen:

$C_{16}H_{16}$ , Cinnamin	140°, Gerhardt d. Cahours	10°
$C_{18}H_{24}$ , Retinyl	150°, Walter	

Durch Hinzutritt von  $C_2H_{12}$  muß die Siedhitze um  $31^\circ - 3 \times 10^\circ = 1^\circ$  steigen:

$C_{12}H_{12}$ , Benzin	85°, Mitscherlich	
$C_{14}H_{24}$ , Naphtha	85°, Pelletier u. Walter	0°

In demselben Verhältnisse stehen unter einander die Kohlenwasserstoffe: Elaën, Caoutchin, Naphthalin, Menthon, Aetherol, Kohlenw. A. von Couérbe. Auch von den hieraus entspringenden Relationen werde ich nur einige angeben.

Durch Hinzutritt von  $C_{12}H_{16}$  muß sich die Siedhitze um  $6 \times 31^\circ - 4 \times 10^\circ = 146^\circ$  erhöhen:

Substanz.	Beobachtete Siedhitze.	Differenz.
$C_8H_{16}$ , Kohlenw. A.	25°, Couérbe	147°
$C_{20}H_{32}$ , Caoutchin	172°, Himly	

Durch Hinzutritt von  $C_{12}H_{20}$  muss sich die Siedhitze um  $6 \times 31^\circ - 5 \times 10^\circ = 136^\circ$  erhöhen:

$C_8H_{16}$ , Kohlenw. A.	25°, Couérbe	
$C_{20}H_{36}$ , Menthen	163°, Walter	138°

Durch Hinzutritt von  $C_4$  für  $H_{16}$  muss sich die Siedhitze um  $2 \times 31^\circ + 4 \times 10^\circ = 102^\circ$  erhöhen:

$C_{16}H_{32}$ , Elaën	110°, Frémy	
$C_{20}H_{16}$ , Naphtha- lin	212°, Dumas	102°

Durch Hinzutritt von  $C_{12}H_{32}$  muss sich die Siedhitze um  $6 \times 31^\circ - 8 \times 10^\circ = 106^\circ$  erhöhen:

$C_{20}H_{32}$ , Caoutchin	172°, Himly	
$C_{32}H_{64}$ , Aetherol	280°, Séruillas	108°

Durch Hinzutritt von  $C_{12}H_{48}$  muss sich die Siedhitze um  $6 \times 31^\circ - 12 \times 10^\circ = 66^\circ$  erhöhen:

$C_{20}H_{16}$ , Naphtha- lin	212°, Dumas	
$C_{32}H_{64}$ , Aetherol	280°, Séruillas	68°

In dem gleichen Verhältnisse stehen unter einander die Kohlenwasserstoffe: Paramylène, Kohlenw. B von Couérbe, Kohlenw. C von Couérbe, Campholen, Camphogen. Von den hieraus entstehenden Relationen gebe ich ebenfalls nur einige an:

Durch Hinzutritt von  $C_{10}H_8$  muss die Siedhitze um  $5 \times 31^\circ - 2 \times 10^\circ = 135^\circ$  erhöht werden:

$C_{10}H_{20}$ , Paramy- lène	39°, Balard	
$C_{20}H_{28}$ , Campho- gen	175°, Dé lalande	136°

Durch Hinzutritt von  $C_2$  für  $H_4$  muß die Siedhitze um  $31^\circ + 10^\circ = 41^\circ$  steigen:

Substanz.	Beobachtete Siedhitze.	Differenz.
$C_{18}H_{32}$ , Campholen	135°, Délalande	
$C_{20}H_{28}$ , Camphogen	175°, Délalande	40°

Durch Hinzutritt von  $C_4H_{16}$  muß die Siedhitze um  $4 \times 31^\circ - 4 \times 10^\circ = 84^\circ$  steigen:

$C_{10}H_{16}$ , Kohlenw. B	50° Couérbe	
$C_{18}H_{32}$ , Campholen	135°, Délalande	85°

Durch Hinzutritt von  $C_2$  für  $H_4$  muß die Siedhitze um  $31^\circ + 10^\circ = 41^\circ$  steigen:

$C_{10}H_{20}$ , Paramylène	39°, Cahours	
$C_{12}H_{16}$ , Kohlenw. C	80°, Couérbe	41°

In derselben Relation stehen endlich noch die folgenden Paare von Kohlenwasserstoffen:

Durch Hinzutritt von  $C_{12}H_{16}$  muß die Siedhitze um  $6 \times 31^\circ - 4 \times 10^\circ = 146^\circ$  steigen:

$C_8H_{16}$ ?	-2°, Boucharat	
$C_{20}H_{32}$ , Dadyl	145°, Soubeiran und Capitaine	147°

Durch Hinzutritt von  $C_{14}H_{40}$  muß die Siedhitze um  $7 \times 31^\circ - 10 \times 10^\circ = 117^\circ$  steigen:

$C_{18}H_{24}$ , Cumin	144°, Gerhardt und Cahours	116°
$C_{32}H_{64}$ , Aetherin	260°, Séruellas	

Durch Hinzutritt von  $C_8H_{32}$  muß die Siedhitze um  $4 \times 31^\circ - 8 \times 10^\circ = 44^\circ$  steigen:

$C_{32}H_{32}$ , Retinol	236-244°, Walter	
$C_{40}H_{64}$ , Weinöl	285°, Regnault	41° bis 49°

Durch Hinzutritt von  $C_8H_{20}$  muss die Siedhitze um  $4 \times 31^\circ - 5 \times 10^\circ = 74^\circ$  steigen:

Substanz.	Beobachtete Siedhitze.	Differenz.
$C_{12}H_{20}$ , Naphtha	86°, Saussure	
$C_{20}H_{40}$ , Amilen	160°, Cahours	74°

Diese außerordentlich zahlreichen Relationen, die ich leicht noch vermehren könnte, zeigen wohl, dass der oben ermittelte Einfluss der Elemente die Regel ist. Die Beobachtung und Rechnung stimmen so vollkommen überein, dass es mir scheint, die angenommenen Werthe für die Einflüsse des Kohlenstoffs und Wasserstoffs können nicht auf  $\frac{1}{3}$  Grad fehlerhaft seyn.

§. 13. Eine eben so grosse Zahl übereinstimmender Relationen von Substanzen, welche sich um eine Combination von Kohlenstoff- und Wasserstoff-Atomen unterscheiden, erhält man aus der Reihe der Kohlenwasserstoffoxyde. Ich werde, um nicht zu weitläufig zu werden, auch diese Relationen nicht vollständig angeben. In dem angegebenen Verhältnisse stehen zunächst folgende Substanzen unter einander, als: Methylal, Aether, aneisensaures, essigsauers, aconitsaures, koblenzaures, oxalsaures, valeriansaures Aethyloxyd, und benzoësaures Methyloxyd; z. B.:

Durch Hinzutritt von  $C_8H_{12}$  muss die Siedhitze um  $4 \times 31^\circ - 3 \times 10^\circ = 94^\circ$  steigen:

Substanz.	Beobachtete Siedhitze.	Differenz.
$C_6H_{16}O_4$ , Methylal	42° Malaguti	
$C_{14}H_{28}O_4$ , valerians. Aethyl	133°,5 Otto	91°,5

Durch Hinzutritt von  $C_2$  für  $H_{12}$  muss die Siedhitze um  $31^\circ + 3 \times 10^\circ = 61^\circ$  steigen:

Substanz.	Beobachtete Siedhitze.	Differenz.
$C_{14}H_{28}O_4$ , valerians. Aethyl	133°, Otto	
$C_{16}H_{16}O_4$ , benzoës. Meth.	198°, Dumas und Péligot	65°

In dem gleichen Verhältnisse stehen unter einander die Substanzen: buttersaures Aethyloxyd, salicylsaures Methyloxyd, valeriansaures Amyloxyd, Cajeputöl und Öl aus *Mentha Pulegium*. Ferner unter einander die Substanzen: ameisensaures, essigsäures, buttersaures Methyloxyd und salicylige Säure. Z. B. durch Hinzutritt von  $C_{10}H_4$  muß die Siedhitze um  $5 \times 31^\circ - 10^\circ = 145^\circ$  steigen:

$C_4H_8O_4$ , ameis. Meth.	37°, Dumas u. Péligot	
$C_{14}H_{12}O_4$ , salicyl. Säure	182°, Ettling	145°

In dem gleichen Verhältnisse stehen unter einander die Substanzen: brenzschleimsaures Aethyloxyd, bernsteinsaures Methyloxyd, Campher und Anisstearopten. Ferner die Substanzen: Cuminal, Cuminsäure und Oenanthalysäure.

In dem gleichen Verhältnisse stehen unter einander die Substanzen: wasserfreies Lacton, Metaceton, essigsäures Amyloxyd, bernsteinsaures, benzoësaures und zimmtsäures Aethyloxyd. Z. B.:

Durch Hinzutritt von  $C_4$  für  $H_8$  muß die Siedhitze um  $2 \times 31^\circ + 2 \times 10^\circ = 82^\circ$  steigen.

$C_{14}H_{28}O_4$ , essigs. Amyloxyd	125°, Cahours	
$C_{18}H_{20}O_4$ , benzoës. Aethyloxyd	209°, Dumas u. Boullay	84°

In dem gleichen Verhältnisse stehen unter einander die Substanzen: Amyläther, capronsaures Aethyloxyd und cuminsaures Aethyloxyd. Ebenso die Substanzen:

oxalsaures Amyloxyd, milchsaures Aethyloxyd und Dragonöl. Ebenso die Substanzen: Dumasin und Phenyloxyd.

In dem gleichen Verhältnisse stehen oxalsaures Methyloxyd, Acrolein und Aldehyd einerseits, Valeraldehyd, Bittermandelöl, Aceton, Butyron und *Camphora de Burros* andererseits; in dem gleichen Verhältnisse stehen unter einander Cuberon und Butyraldehyd. Z. B.:

Durch Hinzutritt von  $C_{14}H_{24}$  muss die Siedhitze um  $7 \times 31^\circ - 6 \times 10^\circ = 157^\circ$  steigen:

Substanz.	Beobachtete Siedhitze.	Differenz.
$C_6H_{12}O_2$ , Aceton	$56^\circ$ , Dumas	
$C_{20}H_{36}O_2$ , Camph. d. B.	$212^\circ$ , Péligot	$156^\circ$

Durch Hinzutritt von  $C_8H_{12}$  muss die Siedhitze um  $4 \times 31^\circ - 3 \times 10^\circ = 94^\circ$  steigen:

$C_8H_{16}O_2$ , Butyraldehyd	$95^\circ$ , Chancel	
$C_{16}H_{28}O_2$ , Suberon	$186^\circ$ , Boussingault	$91^\circ$

§. 14. Die unerwartet genaue Uebereinstimmung aller bisher angeführten Relationen muss beim ersten Anblick auffallen. Dafs niemals Differenzen zwischen Rechnung und Beobachtung in allen mitgetheilten Relationen vorkommen, welche  $3^\circ$  bis höchstens  $4^\circ$  übersteigen, und selbst diese nur wenige Male, obgleich sich die Fehler zweier Beobachtungen bei solchen Relationen eben so leicht summiren als compensiren können, röhrt einfach daher, dafs ich Relationen, welche weniger genau sind, deren es allerdings einige, wenn auch weniger als der genauen giebt, nicht mit aufgenommen habe. Der oben entwickelte Einfluss der Elemente ist nur die *Regel*, er ist nicht *allgemein*. In der grossen Mehrzahl aller Substanzen scheint wenigstens das eine oder andere Atom eines Elementes einen andern als den regelmäfsigen Ein-

fluss auszuüben. Es schien mir deshalb, dass es nur zu Verwirrungen führen würde, wenn man zur Ermittlung des regelmässigen Einflusses der Elemente auch solche Relationen mit aufnähme, welche nicht genau übereinstimmen, da es der völlig übereinstimmenden genug giebt, um diesen Einfluss festzustellen, und bei mangelnder Uebereinstimmung vorerst wenigstens nicht zu entscheiden ist, ob die Ursache davon in einer Ungenauigkeit der Beobachtung oder in einem wirklich verschiedenen Einflusse eines Elementes zu suchen sey. Ich zweifle nicht, dass unter den zahlreichen Relationen, die ich mitgetheilt habe, die eine und andere vielleicht nur deshalb ihren Platz gefunden hat, weil die Beobachtungen *nicht* völlig genau sind; ich zweifle nicht, dass verbesserte Beobachtungen einige wenige von den mitgetheilten Relationen wieder ausscheiden werden. Aber defsungeachtet zeigt die *grosse Anzahl* ganz vollkommener Uebereinstimmungen, die ich mittheilen konnte, dass es unstreitig eine *sehr grosse* Zahl genauer Bestimmungen der Siedhitze, welche nicht mehr als höchstens  $1^{\circ}$  bis  $2^{\circ}$  von der Wahrheit differiren, namentlich auch bei den Kohlenwasserstoffen giebt, bei welchen es zu erwarten man sich bisher weniger getraute. Unstreitig zeigt eine so grosse Zahl genauer Ueberinstimmungen, dass die Beobachtungen im Allgemeinen *weit genauer* sind, als Kopp anzuerkennen bereit ist, welcher bei Substanzen, deren Dampfdichte und Analyse in Uebereinstimmung gefunden wurde, deren Siedhitze als *constant* angegeben ist, bei Temperaturen, welche noch nicht über  $250^{\circ}$  gehen, nicht selten Fehler von  $10^{\circ}$  bis  $16^{\circ}$  vorauszusetzen für erlaubt hält; welcher Differenzen zwischen Rechnung und Beobachtung von  $5^{\circ}$  bis  $10^{\circ}$  auch in niedrigen Temperaturen gar nicht unzulässig findet. Zu welchen Irrthümern ihn diese falsche Ansicht führt, werde ich noch bei mehrfachen Gelegenheiten zu zeigen Veranlassung finden. Wenn ich nun gleich den Beobachtungen im Allgemeinen viel mehr

zutraue, als Kopp, so brauche ich doch wohl kaum zu versichern, dass es *Thatsachen* sind, von der Art, wie ich hier eine grosse Anzahl mitgetheilt habe, welche mich dazu nothigten, und dass ich keineswegs unterlassen habe zu bedenken: »dass man unter der Fehlergränze einer Beobachtung noch etwas anderes versteht, als die Unsicherheit der Angabe, bis zu welchem Theilstrich des gerade gebrauchten Thermometers das Quecksilber bei dem Kochen einer gerade untersuchten Substanz in einem gerade angewandten Gefäse stieg.« (Kopp's Kritik meiner Schrift, Bd. 63 S. 301 dieser Annalen.)

§. 15. Meine Schrift enthielt, wie ich oben gezeigt habe, bereits alle wesentlichen Thatsachen, welche zur Ermittlung des hier entwickelten normalen Einflusses der Elemente nothwendig waren. Ich habe dort bereits gezeigt, dass das Methylen = $C_2H_4$  den Einfluss  $21^\circ$ , das Kohlenoxyd = $C_2O_2$  den Einfluss  $57^\circ$  bis  $60^\circ$ , die Kohlensäure = $C_2O_4$  den Einfluss  $89^\circ$  bis  $90^\circ$ , das Formyl = $C_4H_4$  den Einfluss  $52^\circ$  hat; ich habe in derselben bereits zahlreiche Relationen von Substanzen aufgestellt, welche sich für jedes  $C_2$  um  $31^\circ$ , für jedes  $O_2$  um  $29^\circ$  in der Siedhitze unterscheiden; nur den Einfluss des Wasserstoffs hatte ich nicht richtig ermittelt, den Einfluss des Kohlenoxyds zu  $57^\circ$  statt zu  $60^\circ$ , also etwas zu niedrig angenommen, und wurde dadurch über den Einfluss der Elemente zu irrgren Zahlen geführt, die mir nicht erlaubten den Einfluss des Formyls in Eine Categorie mit dem der übrigen Combinationen zu bringen. Um den Einfluss der Elemente auf die Siedhitze darzustellen, blieb mir daher nichts übrig, als diesen Einfluss auf jene Combinationen selbst zurückzuführen. Dass ich den Werth meiner Darstellung nur darin erkannte, die Siedhitze auf einen normalen Einfluss der Elemente, auf einen bestimmt zu definirenden Molecularzustand derselben in den Verbindungen zurückzuführen, habe ich deutlich am Schluss meiner Schrift, §. 64, gesagt, wie folgt: »Ich halte

die Ansichten über die Constitution der einzelnen Verbindungen, welche ich entwickelt habe, nicht für unveränderlich oder unverbesserlich, also nicht für *definitiv* in der Form, in welcher ich sie gegeben habe. Sie können es schon deshalb nicht seyn, weil in manchen Fällen verschiedene Ansichten möglich sind . . . . » Welches indefs auch die Unbestimmtheit seyn mag, welche in Betreff der einzelnen Substanzen übrig bleiben mag, diese Unbestimmtheit scheint sich mir nicht zu erstrecken auf den Zustand, in welchem sich die *Elemente* in einer Verbindung befinden; sie scheint mir keinen Einfluss zu haben auf die Ansicht von der relativen Molecularconstitution der Substanzen, welche aus den hier gegebenen Betrachtungen hervorgeht« etc. In seiner Kritik, welche Kopp im 63. Bande dieser Annalen von meiner Schrift gegeben hat, miskennt Derselbe ganz den Sinn und Geist, in welchem ich die Componenten gebraucht habe, auf welche ich die einzelnen Substanzen zurückzuführen versuchte. Er miskennt diesen Sinn um so sicherer, als ich mich ausdrücklich gegen das ver wahre, was er mir in dieser Beziehung vorwirft. Ich thue dies gleich von vorn herein im §. 7 meiner Schrift, wo ich zuerst einen solchen Componenten einführe; nachdem ich gezeigt habe, daß der Kohlenwasserstoff  $C_2H_4$ , das Methylen, häufig einen regelmässigen Einfluss auf die Siedhitze ausübt, sage ich: » Obige Regelmässigkeiten weisen offenbar auf eine Aehnlichkeit in der Molecularconstitution der betreffenden Substanzen hin . . . . es scheint mir keiu Grund vorhanden zu bezweifeln, daß das Methylen in allen Fällen, in welchen es die Siedhitze einer Substanz um  $19^\circ$  erhöht « (ich berichtigte diese Zahl später auf  $21^\circ$ ), » in der gleichen Molecularconstitution mit ihr verbunden ist. Ich nehme an, daß die Moleküle des Methylen stets die gleiche Anordnung haben, wenn die physischen Eigenschaften durch dasselbe auf entsprechende und übereinstimmende Art modifizirt wer-

den, wie die Siedhitze. Es soll dies (nämlich dass ich das Methylen als constituirenden Bestandtheil der Verbindungen bezeichne) »zunächst keine Hypothese seyn, sondern uns nur einen Ausdruck an die Hand geben, durch welchen an obige Gesetzmäfsigkeit erinnert wird. In diesem Sinne können wir daher sagen, dass das Essigsäurehydrat eine Verbindung von Einem Aequivalent Methylen mit Ameisensäurehydrat ist« etc. Dieselbe Bemerkung wiederhole ich ganz deutlich bei dem zweiten Componenten den ich aufstelle, dem Kohlenoxyd, S. 19; und in den Schlussbemerkungen, S. 136, sage ich: »Schliessend hier entwickelten Ansichten die Annahme von organischen Radicalen aus, die sich, wie die Metalle, mit Sauerstoff, Schwefel, Chlor, Brom, Jod etc. verbinden können? schliessen sie eine Annahme aus, die sich bisher in der organischen Chemie so fruchtbar erwiesen hat? Ich glaube es nicht; aber ich meine, diese Frage erst dann deutlich beantworten zu können, wenn ich diese Betrachtungen auch auf die Schwefelverbindungen, die Chlorverbindungen etc. ausgedehnt habe. Ich möchte nur hier schon bemerken, dass es mir nicht in den Sinn kommt, als sey die Annahme von organischen Radicalen durch diese Betrachtungen überflüssig geworden, oder widerlegt. In den einzelnen Radicalen, die man annimmt, werden sich Modificationen ergeben, aber das Princip, welches man bei ihrer Annahme befolgt, wird, meiner Ansicht nach, nicht *wesentlich* verändert werden.«

Hiemit glaubte ich deutlich gemacht zu haben, in welchem Sinn meine Componenten aufzufassen seyen. Man lese nun Kopp's Kritik noch einmal, und man wird finden, dass er die Sache so auffasst, als ob ich meine Componenten den bisher üblichen Radicalen substituiren wolle. Dafs dies nicht meine Meinung sey, habe ich deutlich gesagt, und dadurch nicht zurückgenommen, dass ich bei einigen Körpern, z. B. den Alkoholen, aus meinen Betrachtungen Anlafs nahm, die bisherigen Ansich-

ten von der Constitution derselben als irrig zu bezeichnen, und selbst meine Componenten als einfacheren, wenn auch keineswegs fertigen Ausdruck derselben zu betrachten. So sagt Kopp S. 309 seiner Kritik: »Die Aufstellung solcher Ansichten über die rationelle Constitution der organischen Verbindungen konnte nur versucht werden, indem jeder Widerspruch unberücksichtigt blieb, welchen die Chemie machen mus.s. . . . . « Diese Ansichten über die rationelle Constitution scheinen etwas irrational zu seyn.« Und S. 311: »Will Jeder von seinem einseitigen Standpunkte aus und vereinzelte Gegenstände untersuchend die allgemeinsten Ansichten entwickeln, so ist eine gränzenlose und verderbliche Confusion in der Wissenschaft die unausbleibliche Folge.« — Welche Confusion, muss ich entgegnen, soll dadurch in die Wissenschaft kommen, dass man sich bemüht, den relativen Molecularzustand der Elemente, und wo dies noch nicht angeht, den ihrer näheren Combinationen in den Verbindungen nachzuweisen? der Vorwurf, zu einer Confusion beizutragen, könnte mich nur dann treffen, wenn ich die Namen, die Bezeichnung der Substanzen nach den von mir ermittelten Componenten oder Combinationen von Elementen umgeändert, und den bisher üblichen substituiert hätte; ich habe dies aber nirgends gethan; ja ich wäre der erste, der gegen einen solchen Versuch Protest einlegen würde.

Dass übrigens die Kenntnis der physischen Rolle jedes Elementes in den Verbindungen in einer Eigenschaft, welche mit dem chemischen Verhalten der Substanzen in innigster Beziehung steht, wie die Siedbitze oder Dampfelasticität und die Dampfdichte, über das chemische Verhalten selbst die wichtigsten Aufschlüsse zu geben geeignet seyn müsse, scheint mir unzweifelhaft. Die Chemie hat durch diese Kenntnis sicherlich keine Confusion, wohl aber vielfache Aufklärungen zu erwarten; aber die Aufklärungen können, wie ich bereits in

meiner Schrift gesagt habe, erst gegeben werden, wenn diese Beschaffenheit der Elemente für eine Verbindungsreihe durchgeführt ist. Einzelne Winke giebt diese selbst noch mangelhafte Kenntnis schon unmittelbar, wie ich denn in meiner Schrift gute Gründe gegeben zu haben glaube, dass der Aether nicht als Aethyloxid, der Alkohol nicht als Aethyloxyhydrat, das Essigsäurehydrat nicht als Acetylsäurehydrat etc., wie es bisher üblich ist, betrachtet werden können. Ich werde hierauf bei anderer Gelegenheit wohl ausführlicher zurückkommen. »Solche Schlussfolgerungen« (wie ich sie gemacht habe), sagt Kopp S. 301 seiner Kritik, »lassen sich nur ziehen bei einer völligen Verkennung des eigentlichsten Hülsmittels zur Auffindung der rationellen Constitution, des chemischen Verhaltens.« Mir scheint vielmehr Kopp zu misskennen, dass die Siedhitze oder Dampfelasticität eine Molekulareigenschaft ist, mit welcher die chemischen Eigenschaften wesentlich zusammenhängen, und ich muss diesen Punkt im folgenden Paragraphen ausführlicher besprechen.

§. 16. Ich habe im §. 34 meiner Schrift gezeigt, dass isomere Substanzen ungleiche Siedhitze haben; ich habe dort bemerkt, dass dies ein Resultat sey, welches mir für die ganze Untersuchung von *fundamentaler* Wichtigkeit scheine. »Wäre die Siedhitze isomerer Verbindungen gleich,« sage ich dort, »so könnte uns die Siedhitze durchaus nichts lehren über die nächsten Componenten der Substanzen, wir könnten nur ihre entfernen durch sie erfahren; die Siedhitze wäre *unzureichend* zur Erklärung der Constitution der flüchtigen Verbindungen.« Durch diese Aeuferung glaube ich gezeigt zu haben, dass ich meinen Standpunkt nicht miskannt, sondern wohl begriffen habe. So lange nun Kopp der irrigen Ansicht zugethan bleibt, dass isomere Substanzen in der Regel gleiche Siedhitze haben, muss er allerdings die Berechtigung des Studiums der Siedhitze, über die

Constitution der Substanzen irgend etwas auszusagen, läugnen; aber er sollte mir nicht eine Misskennung meines Standpunktes vorwerfen, da ich ja selbst gesagt habe, mit welcher Thatsache meine Betrachtungsweise stehen und fallen muß.

Ich glaube wohl, daß es isomere Substanzen geben kann, welche merklich gleiche Siedhitze haben; aber ich glaube, daß dies ein Zufall seyn muß, herrührend von einer Compensation ungleichartiger Einflüsse einzelner Elemente in beiden Substanzen. In der That aber sind mir noch nicht *zwei* isomere Substanzen, über deren chemisch verschiedene Eigenschaften keine Zweifel übrig bleiben, bekannt, welche von wirklich gleicher Siedhitze beobachtet wären.

Nicht sehr verschiedene Siedpunkte sind für folgende Substanzen beobachtet:

Für ameisensaures Aethyloxyd wurde die Siedhitze beobachtet von Liebig zu  $53^{\circ}$ , für essigsaures Methyloxyd, damit isomer, von Dumas und Péligot zu  $58^{\circ}$ . Diese beiden Siedpunkte findet Kopp gleich; mir unbegreiflich, denn sie sind ungleich. Er setzt willkürlich voraus, die Beobachtungen seyen auf einige Grade unsicher und ungenau; aber nichts berechtigt zu dieser Voraussetzung im gegebenen Falle.

Valeriansaures Aethyloxyd siedet bei  $134^{\circ}$ , nach Otto; das damit isomere essigsaurer Amyloxyd siedet bei  $125^{\circ}$ , nach Cahours; diese Siedpunkte findet Kopp gleich; mir unbegreiflich, denn sie sind ungleich.

Oxalsaures Aethyloxyd siedet bei  $183^{\circ}$  bis  $184^{\circ}$ , nach Dumas und Boullay; das damit isomere bernsteinsaure Methyloxyd siedet bei  $198^{\circ}$ , nach Fehling. Diese beiden Siedpunkte findet Kopp gleich; mir ganz unbegreiflich, denn sie sind sehr verschieden.

Auf solche Thatsachen stützt Kopp seine irrite An-sicht, daß isomere Substanzen meist gleiche Siedhitze haben.

Ich kann die entgegenstehende Ansicht noch von einer anderen Seite rechtfertigen. Ich habe gezeigt, daß der Kohlenwasserstoff  $C_2H_4$ , als Methylen, die Siedhitze um  $21^\circ$  erhöht. Andererseits habe ich in meinem jüngsten Aufsatze (Annalen, diesen Bd. S. 100), so wie §. 28 meiner Schrift gezeigt, daß die entsprechenden Methyl- und Aethylverbindungen in der Regel eine Siedhitzedifferenz von  $16^\circ$  ergeben. Der häufige Einfluß des Methylen mit  $21^\circ$  ist durch die im Vorhergehenden mitgetheilten, damit übereinstimmenden Einflüsse der Elemente in allen anderen Combinationen außer allen Zweifel gesetzt. Thatsache ist daher, daß die Siedhitzedifferenz der entsprechenden Methyl- und Aethylverbindungen mit dem normalen Einfluß der Elemente *nicht* übereinstimmt. Kopp bestreitet diese Thatsache; er nimmt das Mittel aus der häufig vorkommenden Differenz  $21^\circ$ , und der bei der genannten Körpergruppe häufig vorkommenden Differenz  $16^\circ$ , er nimmt  $19^\circ$  als Einfluß von  $C_2H_4$  auf die Siedhitze; die Folge ist, daß nun eine ganze Reihe sehr guter Beobachtungen auf einige Grade unsicher und ungenau seyn müssen, wenn sie sich seiner Ansicht fügen sollen. Das buttersaure Methyloxyd, dessen Siedhitze zu  $102^\circ$  beobachtet wurde, soll bei  $93^\circ$  sieden, das bernsteinsaure Aethyloxyd, dessen Siedhitze von zwei Beobachtern zu  $214^\circ$  angegeben wird, soll bei  $201^\circ$  sieden, das bernsteinsaure Methyloxyd bei  $182^\circ$  statt der Beobachtung zufolge bei  $198^\circ$ , das Buttersäurehydrat bei  $156^\circ$ , statt nach der Beobachtung bei  $164^\circ$  u. s. f. Man sieht, wohin der Gebrauch der *Mittelzahlen* führt.

Ich muß jedoch hier noch auf einen anderen Punkt aufmerksam machen. Ich habe bei meinen sämmtlichen bisherigen Arbeiten über Volume und Siedhitze einen Grundsatz festgehalten, welcher dieselben von Kopp's Arbeiten wesentlich unterscheidet. Ich habe mir nie gestattet, eine Uebereinstimmung meiner Betrachtungen mit

den Beobachtungen dadurch zu erkünsteln, dass ich die Beobachtungen für ungenau und unsicher ausgab; ich habe nie versucht, eine Beobachtung verbessern zu wollen, weil ich überzeugt bin, dass unsere theoretischen Kenntnisse in diesem Gebiete noch viel zu mangelhaft sind, als dass ein solcher Versuch gestattet seyn könnte. Wir haben bis jetzt, meiner Ansicht nach, aus den Beobachtungen nur zu lernen. Ist eine Beobachtung ungenau, und ich weiss das nicht, so kann sie mich auf einen ungangbaren Weg verleiten; ist sie richtig, so wird sie mich hingegen richtig leiten. Kopp dagegen setzt stets innerhalb weiter Gränzen eine Unsicherheit der Beobachtungen voraus; er giebt solche in Folge seiner Mittelzahlen in Dutzenden von Fällen für ungenau aus, wo sie vollkommen richtig seyn können, und häufig auch sind; mir macht er aber dann den Vorwurf, dass ich auch falsche Beobachtungen erkläre. Dieser Vorwurf trifft mich deshalb nicht, weil er auf einem Missverständniß des Sinnes beruht, in dem ich arbeite. Ich will gar keine Beobachtung erklären, ich will die Beobachtungen nur benutzen, um daraus zu lernen, was daraus zu lernen ist. So sagt derselbe nun wieder S. 308 seiner Kritik: »Man bestimmt alsdann zuerst die Constitution lediglich aus der Siedpunktsbeobachtung, und berechnet nachher den Siedpunkt aus der so angenommenen Constitution in großer Uebereinstimmung mit der Beobachtung, was man einen Zirkelschluss zu nennen pflegt. Schröder's Berechnung der Siedpunkte ist weiter nichts, als der zweite Theil eines solchen Zirkelschlusses; der erste Theil ist seine Schrift über die Siedhitze, bis zu S. 92.“

Dieser Vorwurf ist völlig aus der Luft gegriffen. Nachdem ich bis S. 122 aus speciellen Vergleichungen die Componenten der einzelnen Verbindungen zu ermitteln suchte, zeige ich §. 60, dass man die Siedhitze einer Substanz allgemein berechnen kann, wenn man von der Summe der Einflüsse ihrer Componenten (und re-

spective ihrer Elemente füge ich jetzt hinzu) eine *Constance* abzieht; und bemerke dann S. 123: »Ich führe nun im folgenden Paragraphen die Substanzen, deren Componenten ich glaube ermittelt zu haben, mit Angabe ihrer so berechneten und ihrer beobachteten Siedhitze an. Sie ordnen sich in Reihen von merkwürdiger Regelmässigkeit und Einfachheit«.... Nun kommt §. 61 unter dem Titel: »Gruppierung der Substanzen in natürliche Reihen.« Die Absicht, die ich mit dieser Darstellung verband, ist deutlich genug ausgesprochen; man kann mir daher nicht unterstellen, dass ich in diesem Abschnitt meiner Schrift hätte zeigen wollen, dass die berechneten Siedpunkte mit den beobachteten übereinstimmen.

§. 17. Der Einfluss der Elemente ist nicht immer der *gleiche*, wie schon allein daraus folgt, dass isomere Substanzen *ungleiche* Siedhitze haben. Es schien mir nothwendig, vorerst den *regelmässigen* Einfluss der Elemente festzustellen; die Folgerungen aus demselben, so wie die Betrachtung der *veränderten* Einflüsse einzelner Elemente, welche sich bei der grossen Mehrzahl aller Verbindungen nachweisen lassen, wird mich in einer anderen Abhandlung beschäftigen. Ich muss jedoch auf Eine dieser Folgerungen schon *hier* aufmerksam machen. Ich habe im Vorstehenden *alle* Aequivalente der einzelnen Substanzen *so* angenommen, dass sie in Gasform 4 Volume ausmachen, wenn ihre Dampfdichte beobachtet war; wo sie es nicht ist, habe ich die Aequivalente *so* angenommen, dass sie allen anderen Analogien zufolge wahrscheinlich in Gasform die gleiche Condensation zeigen würden. *Alle* diese Aequivalente enthalten nur Doppelatome, und lassen sich halbiren. Die grosse Zahl von Regelmässigkeiten, die ich auf diese Weise aufstellen konnte, scheint mir, wie ich auch schon in meiner Schrift bemerkt habe, außer Zweifel zu setzen, dass man, wenigstens insofern man die *Siedhitze* beurtheilen will, alle Aequivalente *so* annehmen muss, dass sie in Gasform

gleiches Volum bei correspondirenden Temperaturen und gleichem Druck einnehmen. Die einzige Beobachtung von Dumas an der Essigsäure kann eine so allgemeine Wahrnehmung nicht widerlegen, wenn sie auch zur Vorsicht auffordert.

Diese Thatsache bestreitet Kopp (S. 290 bis 292 seiner Kritik) aus dem Grunde, weil einige Beobachtungen dagegen zu sprechen scheinen, die ich nicht genug berücksichtigt hätte. Die dagegen sprechenden Beobachtungen, die er anführt, sind die folgenden:

Die Siedhitze der entsprechenden Methyl- und Aethyl-Verbindungen, welche sich um  $C_2H_4$ , auf 4 Volume in Gasform bezogen, ihrer Elementarzusammensetzung nach unterscheiden, differirt in der Regel um  $16^\circ$ . Oxalsaurer Methyl- und Aethyloxyd, auf 4 Volume in Gasform bezogen, unterscheiden sich der Elementarzusammensetzung nach um  $2C_2H_4$ , eben so bernsteinaures Methyl- und Aethyloxyd. Der Analogie nach sollte man daher erwarten, dass ihre Siedhitze um  $2 \times 16^\circ = 32^\circ$  differire. Die Beobachtungen bestätigen dies nicht; denn für die beiden ersten Substanzen ist die beobachtete Siedhitzdifferenz  $22^\circ$  bis  $23^\circ$ , für die beiden letzteren  $16^\circ$ . Kopp schliesst hieraus, dass die genannten Substanzen nach den jetzt als gültig anerkannten Aequivalenten zu schreiben seyen, wobei sie in Gasform auf 2 Volume condensirt sind, indem sie sodann vollkommen dieselbe Relation in Hinsicht der Siedpunkte erkennen lassen, wie die übrigen auf 4 Volume condensirten zusammengesetzten Methyl- und Aethyl-Aetherarten. Dass dies nicht geschehen darf, geht jedoch für die *nämlichen* Substanzen aus einer Reihe *anderer* Relationen hervor, in welchen sie sich vollkommen der Regel anschliessen, wenn man ihre Aequivalente auf 4 Volume in Gasform bezieht; dies hätte Kopp bemerken können, da diese Relationen zum Theil schon in meiner Schrift mitgetheilt waren. Diese Relationen finden sich im Vorher-

hergehenden aufgestellt, und zwar: von kohlensaurem und oxalsaurem Aethyloxyd im §. 2, von essigsaurem Amyloxyd und bernsteinsaurem Aethyloxyd im §. 4, von oxalsaurem und aconitsaurem Aethyloxyd im §. 6, von Aether und Oxaläther im §. 10, von Benzin und Oxaläther im §. 11, von Oleän und Oxaläther im §. 11, von Oxaläther und Methylal, von Oxaläther und ameisensaurem, essigsaurem und valeriansaurem Aethyloxyd, von Oxaläther und benzoësaurem Methyloxyd im §. 13, von bernsteinsaurem Methyloxyd, breuzschleimsaurem Aethyl-oxyd, Campher und Anissstearopten im §. 13, von bernsteinsaurem, benzoësaurem und zimntsauarem Aethyloxyd, wasserfreiem Lacton und Metaceton im §. 13. Alle diese Relationen, 19 an der Zahl, bestätigen für die nämlichen vier Substanzen, dass ihre Aequivalente auf 4 Vol. in Gasform bezogen werden müssen, wenn man ihre Siedhitze mit derjenigen anderer Substanzen vergleichen will, und ich kann noch hinzufügen, dass das Gleiche auch für das Bernsteinsäurehydrat bestätigt wird aus seiner Relation zu Ameisensäurehydrat, Essigsäurehydrat, Buttersäurehydrat, Holzgeist und Alkohol. Die prägnantesten dieser Relationen waren in meiner Schrift bereits mitgetheilt, und ich kann nicht begreifen, wie Kopp das hat übersehen können. Wenn er meint, ich hätte die zwei oben erwähnten Widersprüche gegen meine Ansicht, die aus der Relation der genannten vier Aetherarten hervorzugehen scheinen, nicht gehörig berücksichtigt, so irrt er; ich hatte noch wenigstens ein Dutzend ganz ähnlicher, viel auffallenderer Widersprüche in den Relationen anderer Substanzen zur Hand; allein ich habe mich überzeugt, dass sie stets durch eine viel gröfsere Anzahl anderer mit meiner Ansicht übereinstimmender Relationen derselben Substanzen aufgelöst werden.

Ich glaube, dass hiermit die Einwürfe Kopp's gegen meinen Satz, dass die Siedhitze der Körper nur bei

gleichen Condensationen derselben in Gasform zu vergleichen ist, erledigt sind.

§. 18. Ich muß noch einige historische Bemerkungen beifügen. Einige Wochen nach Versendung meiner Schrift erschien Gerhardt's *Précis de chimie organique*. Gerhardt leitet dort aus der Relation von fünf Paaren von Kohlenwasserstoffen empirisch den Einfluß  $31^{\circ},4$  für  $C_2$  ab; und eben so aus der Relation von sechs Paaren von Kohlenwasserstoffen den Einfluß  $-5^{\circ},7$  für den Wasserstoff  $= H_4$ ; er nimmt jedoch nachher aus irrgen Gründen für  $C_2$  den Einfluß  $35^{\circ},5$ , für  $H_4$  den Einfluß  $-7^{\circ},5$  an; er berechnet mit diesen Werthen die Siedhitze aller Kohlenwasserstoffe; auf die Oxyde und andere Verbindungen wendet er diese Idee eines stets gleichen Einflusses der Elemente auf die Siedhitze der Verbindungen nicht an. Man sieht, daß seine empirische Wahrnehmung für den Kohlenstoff richtig, für den Wasserstoff irrig war; daß die Zahlen, die er seinen Berechnungen zu Grunde legt, aber beide unrichtig sind; er begeht noch außerdem den Fehler, daß er annimmt, der Einfluß der Elemente sey überall derselbe, was keineswegs der Fall ist.

Ferner ist vor Kurzem Bogen 1 bis 18 von Löwig's Chemie der organischen Verbindungen erschienen; derselbe theilt, nachdem ihm meine Schrift bekannt wurde, nachträglich noch einige Ansichten über die Siedhitze der Verbindungen mit. »Nur um zu zeigen,« sagt derselbe sonderbarerweise, S. 20 seiner Vorrede, »daß sich auch ohne die Schröder'schen Componenten die Siedpunkte der organischen Körper bestimmen lassen, habe ich die im §. 140 mitgetheilten Berechnungen angestellt.« Ich muß auch gegen diese Bemerkung Löwig's erinnern, daß es mir nie in den Sinn gekommen ist, die Siedpunkte der organischen Körper zu bestimmen; wohl aber habe ich gezeigt, daß sich aus den beobachteten Siedpunkten sehr viel lernen läßt, was bisher noch nicht daraus gelernt wurde.

Löwig hat in den Bogen, in welchen er eigentlich von den Siedpunkten spricht, §. 55 S. 82 bis 90 seiner Schrift, welche nach einer Angabe desselben in der Vorrede (S. 18) bereits gedruckt waren, ehe ihm meine Schrift zu Gesicht gekommen ist, nichts gesagt von einem Einfluss der *Elemente* auf die Siedhitze. Nachher erst fand er sich veranlaßt im §. 138 bis 144, S. 178 bis 181, eine Ergänzung zu dem im §. 55 Mitgetheilten aus dem in der Vorrede mitgetheilten sonderbaren Grunde zu geben. Hier spricht er von einem Einfluß der *Elemente* auf die Siedhitze. »Es ist wahrscheinlich,« sagt derselbe S. 178, »dafs in Beziehung des Einflusses, den die einzelnen Atome auf den Siedpunkt einer Verbindung haben, ähnliche Zahlenverhältnisse stattfinden, wie solche §. 69 in Beziehung auf die Atomverhältnisse mitgetheilt worden sind. Erhöht z. B. das Kohlenstoffatom in seinem Normalzustande den Siedpunkt einer Verbindung um  $x^{\circ}$ , so kann die Erhöhung in anderen Fällen  $\frac{1}{2}x^{\circ}$ ,  $\frac{1}{3}x^{\circ}$  etc. betragen.« — »Um den ungefähren Anteil anzugeben, den die einzelnen Kohlen-, Wasserstoff- und Sauerstoffatome auf den Siedpunkt einer organischen Verbindung haben, mögen folgende Zahlenverhältnisse dienen:

»Wird angenommen, 1 At. Wasserstoff « ( $H_2$  nach unserer oben gebrauchten Bezeichnung) »vernindere den Siedpunkt um  $44^{\circ}=1$ ,  $33^{\circ}=\frac{3}{4}$ ,  $22^{\circ}=\frac{1}{2}$ ,  $14^{\circ},6=\frac{1}{3}$ ,  $11^{\circ}=\frac{1}{4}$ , so erhöht ein Atom Kohlenstoff « ( $C$  nach unserer Bezeichnung) »denselben um  $30^{\circ},5=1$ ,  $20^{\circ},34=\frac{2}{3}$ ,  $15^{\circ},25=\frac{1}{2}$ .« Ferner §. 142: »Ein Atom Sauerstoff « ( $O$  nach unserer Bezeichnung) »erhöht den Siedpunkt um  $44^{\circ}=1$ ,  $33^{\circ}=\frac{3}{4}$ ,  $22^{\circ}=\frac{1}{2}$ .«

Löwig giebt keine Gründe zu diesen Annahmen an. Man sieht, dass er den richtigen Normaleinfluss der Elemente nicht ermittelt hat, und überdiess ist das Prinzip seiner Berechnung falsch, da er bloß die Einflüsse der Elemente summirt, anstatt, wie ich bereits im §. 60 meiner Schrift gezeigt habe, dass es geschehen müsse,

von der Summe der Einflüsse der Elemente eine Constante abzuziehen.

Ob die Einflüsse der Elemente, falls sie nicht die Normalen sind, in einfachen Verhältnissen stehen, wie Löwig willkührlich voraussetzt, werde ich in einer folgenden Abhandlung einer näheren Betrachtung unterwerfen.

Mannheim, den 12. Januar 1845.

---

*V. Notiz über die Bestimmung der Chlorwasserstoffsäure in einer Flüssigkeit, die freies Chlor enthält; von Dr. Koene.*

---

Wenn es sich darum handelt einen niedrigeren Oxydationsgrad zu bestimmen, als ein Körper zu erlangen fähig ist, nimmt man häufig seine Hülfe zum Chlor, um denselben zu oxydiren und Chlorwasserstoffsäure zu bilden. Allein, damit diels Verfahren zu einem genauen Resultate führe, ist es nöthig, dass man diese Säure ohne Anwesenheit von freiem Chlor bestimmen könne, und diels ist eine Bedingung, der zu genügen oft nicht anders möglich ist als durch das folgende Verfahren.

Man löse in Wasser die zu prüfende Substanz und eine hinreichende Menge von schwefelsaurem Kali, damit die sich bildende Chlorwasserstoffsäure mit diesem Salze Chlorid und doppelt-schwefelsaures Kali geben könne. Darauf lasse man, geschützt vor Tageslicht, Chlor eintreten, und wenn dasselbe zu wirken aufgehört hat, treibe man den Ueberschufs desselben durch einen Luftstrom aus. Endlich bestimme man das Chlor des Chlorids mittelst salpetersauren Silberoxyds.

---

**VI. Untersuchung einiger natürlichen und künstlichen Verbindungen der Phosphorsäure;**  
**von C. Rammelsberg.**

(Schluss von S. 271.)

**Phosphorsaure Thonerde.**

Die künstlich darstellbaren Verbindungen der Phosphorsäure mit Thonerde sind bisher wenig bekannt gewesen, was ihre wahre Zusammensetzung betrifft. Die Lehrbücher unterscheiden hauptsächlich zwei Salze: 1) ein *neutrales*, entstehend durch Fällung eines neutralen Thonerdesalzes mit  $\text{Na}^2\text{P}$ , dem man in Folge dessen die Zusammensetzung  $\text{Al}^2\text{P}^3$  beilegte, und 2) ein *basisches*, welches sich bildet, wenn das erstere in einer Säure aufgelöst und durch einen Ueberschuss von Ammoniak daraus gefällt wird. Man bezeichnet es als  $\text{Al}^3\text{P}^3$ , wiewohl weder von ihm noch von der angeblich neutralen Verbindung die supponirten Formeln begründende Analysen bekannt sind.

Da die sonstigen Eigenschaften dieser Salze ziemlich genau untersucht sind, so habe ich es mir vorzugsweise angelegen seyn lassen, ihre Zusammensetzung festzustellen, was gerade der schwierigste Punkt bei ihrer Charakteristik ist.

Es ist bekannt, dass eine Verbindung von Phosphorsäure und Thonerde sich durch Glühen mit kohlensaurem Alkali nicht zersetzen lässt, weil ein beträchtlicher Theil sich mit dem überschüssigen Alkali beim Auslaugen mit Wasser auflöst. Berzelius verdanken wir eine Methode, deren er sich bei der Analyse des Wallerts bediente<sup>1)</sup>, und nach welcher die Zerlegung durch

1) *Ann. chim. phys.* XII p. 19; auch Schweigg. Journ. Bd. 27 S. 36.

Glühen mit einem Gemenge von kohlensaurem Alkali und Kieselsäure erfolgt. Fuchs hat andererseits basisch kieselsaures Kali (Kieselfeuchtigkeit) angewendet, wobei das Princip der Methode das nämliche ist<sup>1)</sup>.

Wiewohl Berzelius's Methode in den meisten Fällen anwendbar ist, so ist der Proces doch etwas weitläufig, und der Zusatz von Kieselsäure bewirkt, dass immer etwas davon in der alkalischen Flüssigkeit aufgelöst bleibt, und auch durch Eindampfen derselben mit einem Zusatz von kohlensaurem Ammoniak sich nicht vollständig abscheiden lässt. Vollständiger gelingt dies allerdings, wenn man eine Auflösung von Zinkoxyd in kohlensaurem Ammoniak anwendet, aber die Abscheidung des Zinks complicirt alsdann den Proces noch mehr. Obgleich ich diese Methode bei der künstlichen phosphorsauren Thonerde gleichwie bei mehreren der schon beschriebenen Mineralien, welche diese beiden Körper enthalten, häufig benutzt habe, so glückte es mir doch, noch eine andere, schneller zum Ziele führende aufzufinden, welche, bei Beobachtung einiger Vorsichtsmaßregeln gleich gute Resultate liefert, und welche schon deswegen Beachtung verdient, weil sie die Resultate der ersteren controlirt.

Man löst die Substanz in der nöthigen Menge Schwefelsäure auf, welche zuvor mit einer gleichen Menge Wasser verdünnt worden, und setzt alsdann eine angemessene Quantität schwefelsaures Kali hinzu, welches sich beim Erwärmen gleichfalls auflöst<sup>2)</sup>. Das Ganze vermischt man mit einer grossen Menge starken (80 Proc.) Alkohols und lässt es einige Stunden stehen. Hierbei scheidet sich Alaun und schwefelsaures Kali aus, während Phosphorsäure und Schwefelsäure aufgelöst bleiben.

1) Schweigg. Journ. Bd. 24 S. 126

2) Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali würde eben so gut seyn, aber in der Glühhitze kann etwas Phosphorsäure verloren gehen.

Man filtrirt, wäscht mit Alkohol aus, löst den Rückstand in Wasser und fällt die Thonerde mit Ammoniak. Das alkalische Filtrat versetzt man mit Wasser, dunstet es zur Entfernung des Alkohols ab, übersättigt mit Ammoniak (wobei in der Regel einige Milligrammen Niederschlag erfolgen, von einer Spur Thonerde herrührend) und fällt mit Chlorcalcium. Der Niederschlag braucht nicht bei Abschluss der Luftfiltrirt zu werden; denn da er stets schwefelsauren Kalk enthält, so süßt man ihn nur kurze Zeit aus, löst ihn in Chlorwasserstoffsäure, und fügt dem Wasser, womit man verdünnt, etwas Alkohol hinzu. Beim Filtriren bleibt der Gyps zurück, und Ammoniak fällt nun reine phosphorsaure Kalk.

#### *A. Sogenannte neutrale phosphorsaure Thonerde.*

Vermischt man eine Auflösung von Alaun so lange mit der von gewöhnlichem phosphorsaurem Natron, bis letzteres keinen Niederschlag mehr hervorbringt, so reagirt das Filtrat, obwohl es einen Ueberschuss des alkalischen Fällungsmittels enthält, *stark sauer*, ist frei von Thonerde, enthält aber viel Phosphorsäure. Es lässt sich also voraussehen, dass der Vorgang hier ein ähnlicher seyn werde, wie beim Silber, wo  $(\text{Na}^2, \text{H})\text{P}$  bekanntlich  $\text{Ag}^3\text{P}$  niederschlägt.

Der gelatinöse Niederschlag bedarf eines fortgesetzten Auswaschens; er trocknet dann an der Luft zu einem weissen, sehr lockeren und hygrokopischen Pulver. Deswegen ist es auch kaum möglich zu sagen, wie viel Wasser ihm wesentlich angehört.

a) Eine Portion, *lufttrocken*, d. h. in der Röhre eines Ofens getrocknet, verlor beim Glühen 39,17 Proc. Wasser.

b) Andere Portionen wurden theils über Schwefelsäure unter einer Glocke längere Zeit aufbewahrt, theils im luftleeren Raum über Schwefelsäure getrocknet. Der

Wasserverlust des Salzes beim Glühen war in beiden Fällen ziemlich gleich, er betrug in vier Versuchen 30,63 — 31,64 — 31,75 — 33,05 Proc.

Die Resultate der ferneren Analyse waren folgende:

	a.	b.		
	mit S und K.S.	mit Si und Na.C.	mit S und K.S.	desgl.
Phosphorsäure	35,07	37,55	41,85	38,62    36,92
Thonerde nicht bestimmt	26,34		26,14	24,50
Wasser	3917		33,05	
			101,04.	

Die Sauerstoffmengen von Thonerde und Phosphorsäure nähern sich hier immer dem Verhältnis von 3 : 5, die Verbindung ist sicher  $\text{AlP}$ , aber der Wassergehalt schwankt in sofern, als das lufttrockne Salz 9 Atome, das über Schwefelsäure getrocknete theils 8, theils 7, theils 6 At. giebt. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass die letztere Zahl der Wasseratome einem bestimmten Hydrat angehört, die Zwischenstufen aber einem Gemenge von Salz mit 9 und 6 At. Wasser zukommen.

Die berechnete Zusammensetzung ist nun folgende:

	$\text{AlP} + 9\text{H}_2\text{O}$	$+ 8\text{H}_2\text{O}$	$+ 7\text{H}_2\text{O}$	$+ 6\text{H}_2\text{O}$
Phosphorsäure	35,03	36,65	38,43	40,39
Thonerde	25,22	26,39	27,66	29,07
Wasser	39,75	36,96	33,91	30,54
	100.	100.	100.	100.

#### B. Sogenannte basisch phosphorsaure Thonerde.

Zu ihrer Darstellung wurde das vorhergehende Salz im ausgewaschenen, noch feuchten Zustande in Chlorwasserstoffsaure aufgelöst und mit Ammoniak gefällt. Der Niederschlag ist noch weit durchscheinender und gelatinöser als der frühere, und er lässt sich noch viel schwe-

rer auswaschen, weil er zuletzt das Filtrum verstopft und mit dem Wasser gleichsam eine Emulsion bildet.

a) Die *luftrockne* Substanz gab:

	mit Si und Na C.
Phosphorsäure	34,57
Thonerde	36,78
Wasser	29,04      28,92
	100,39.

b) Die bei  $100^{\circ}$  im *Wasserbade* getrocknete gab:

	mit Si und Na C.	mit S und K S.
Phosphorsäure	37,04	
Thonerde	37,27	37,36
Wasser	23,79	

Die Verbindung ist daher  $=\text{Al}^4\text{P}_3$ , und enthält im lufttrocknen Zustande 18 At., bei  $100^{\circ}$  hingegen nur 15 At. Wasser. Die Rechnung gibt:

	$\text{Al}^4\text{P}_3 + 18 \text{H}_2\text{O}$	+ 15 H <sub>2</sub> O
Phosphorsäure	36,81	38,61
Thonerde	35,34	37,06
Wasser	27,85	24,33
	100.	100.

Vauquelin hat angegeben, dass phosphorsaure Thonerde, mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali digerirt, sich in reine Thonerde verwandele. Bei einer Wiederholung dieses Versuches, wobei die Digestion 14 Tage dauerte, und das Ganze hierauf gekocht wurde, ergab sich, dass dem Salze A nur ein Theil der Säure entzogen war, und, wie es schien, so viel, um es in B zu verwandeln, d. h.  $\frac{1}{4}$  des Ganzen.

Unter den Methoden, einen Thonerdeniederschlag, insbesondere nach dem Glühen, auf einen Gehalt an Phos-

phorsäure zu prüfen, was bei allen diesen Versuchen häufig geschehen musste, fand ich die von Otto vorgeschlagene Methode mittelst eines Talkerdesalzes am zweckmäsigsten. Zur quantitativen Bestimmung war sie aber nicht geeignet, denn sie gab immer einige Procente weniger Phosphorsäure als die übrigen Methoden, und die Gegenwart der Weinsteinsäure macht die Bestimmung der Thonerde umständlich.

#### Vivianit.

Es fehlt nicht an Untersuchungen des krystallisierten phosphorsauren Eisensalzes, dem man den Namen Blau-eisenerz oder Vivianit gegeben hat. Laugier, Vogel, Stromeyer, Thomson und Segeth haben Analysen davon geliefert, welche indessen unter sich wenig Ueber-einstimmung zeigen, und schon deswegen die wahre Zusammensetzung des Minerals nicht angeben, weil sie den ganzen Eisengehalt als Oxydul voraussetzen, obgleich sowohl dies, als Eisenoxyd wesentliche Bestandtheile sind. Der Uebersicht wegen führen wir die vorhandenen Analysen hier an:

	Von Isle de France n. Laugier.	V. Boden- mais nach Vogel.	V. St. Agnes in Cornwall n. Stromeyer.	V. New-Jersey n. Thomson.	V. Kertsch in d. Krimm. n. Segeth.
Phosphorsäure	21	26,4	31,1825	26,06	24,95
Eisenoxydul	45	41,0	41,2266	46,31	48,79
Wasser	34	31,0	27,4843	27,14	26,26
	100.	98,4.	99,8934.	99,51.	100.

Ich habe zu meinen Versuchen einen undeutlich nadelförmig krystallisierten Vivianit von den Mulica-Hills in New-Jersey (wahrscheinlich die von Thomson analysirte Varietät, die er daher Mullicit nannte), so wie die bekannte krystallisierte Varietät von Bodenmais benutzt. Die erstere erhielt ich aus der K. K. Mineraliensammlung in Wien, die zweite aus dem K. Mineralienkabinet in Berlin.

I. *Vivianit aus New-Jersey.* Sein spec. Gewicht fand ich = 2,58 (Temperatur = 12° R.).

a) 2,117 hinterliessen beim Auflösen in Chlorwasserstoffsäure 0,036 Quarzkörner (er kommt in einem eisenhaltigen Quarzconglomerat vor). Die Auflösung wurde mit Ammoniak und Ammoniumsulfhydrat gefällt, das Schwefeleisen in Königswasser aufgelöst und mit Ammoniak gefällt, und so 1,035 Eisenoxyd = 49,74 Proc. erhalten. Die Phosphorsäure, durch Chlorcalcium gefällt, gab 1,41 phosphorsauren Kalk, worin sich 0,5906 Phosphorsäure = 28,4 Proc. fanden.

b) 2,008 des feingepulverten Fossils wurden in einem Strom von trocknem Wasserstoffgas geglüht. Das in der Chlorcalciumvorlage gesammelte Wasser war = 0,512, und der Rückstand von grauer Farbe betrug 1,466. Beim Auflösen desselben in Chlorwasserstoffsäure, was ohne Gasentwicklung erfolgte, blieben 0,146 Quarz zurück. Die zur Trockne abgedampfte Auflösung gab, nachdem der Rückstand mit kohlensaurem Natron geschmolzen war, 0,919 Eisenoxyd.

c) 1,8 wurden mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure und einer gewogenen Menge reinen Kupfers gekocht, so lange bis sämtliches Eisen zu Oxydul reducirt war. Es hatten sich 0,168 Kupfer aufgelöst, und 0,04 Quarzsand waren zurückgeblieben.

## II. *Vivianit von Bodenmais.*

1,962 wurden wie in c behandelt; es hatten sich 0,174 Kupfer aufgelöst, und von dem Mineral waren 0,068 Fremdartiges zurückgeblieben. Die Flüssigkeit wurde mit Schwefelwasserstoffgas vom Kupfer befreit, zur Trockne verdampft, und der Rest mit kohlensaurem Natron gebrannt und sodann mit Wasser ausgelaugt. Das Eisenoxyd, von Neuem in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und mit Ammoniak gefällt, betrug 0,97, während die alkalische Flüssigkeit, unter den gewöhnlichen Vor-

sichtsmafsregeln behandelt, 1,185 phosphorsauren Kalk lieferte, worin sich 0,54956 Phosphorsäure vorhanden.

Nimmt man zuvörderst den ganzen Eisengehalt als Oxyd, so geben die Analysen:

	von New-Jersey.		von Bodenmais.	
	a.	b.		
Phosphorsäure	28,40			
Eisenoxyd	49,74	49,36	29,01	
Wasser		27,49	51,21	

Oder nimmt man ihn in der Form von Oxydul, so hat man:

	a.	b.	
Eisenoxydul	44,76	44,12	46,09 <sup>1)</sup> .

Man sieht, dass die Analysen von Laugier und Thomson hiermit am meisten übereinstimmen, aber nur der Letztere zugleich in Betreff der Phosphorsäure.

Der Gehalt an Eisenoxyd beträgt aber in dem Vianit von

New-Jersey (c)	12,06	Proc.
Bodenmais	11,60	-

so dass mithin die wahre Zusammensetzung folgende ist:

	V. von New-Jersey.	V. v. Bodenmais.
	a.	b.
Phosphorsäure	28,40	29,01
Eisenoxydul	33,91	33,98
Eisenoxyd	12,06	12,06
Wasser		27,49

Oder im Mittel:

	Sauerstoff.	
Phosphorsäure	28,60	16,02
Eisenoxydul	34,52	7,67
Eisenoxyd	11,91	3,57
Wasser	27,49	24,43
	<hr/>	
	102,52.	

1) Von hier an sind alle Berechnungen nach dem neuen berichtigten Atg. des Eisens = 349,8 ausgeführt.

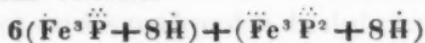
Vergleicht man die Sauerstoffmengen, so sieht man, dass sie *annähernd* in dem Verhältniss von 5 : 2 : 1 : 7 stehen. Allein genauer betrachtet, ist dies doch nicht der Fall, denn obgleich sich wohl annehmen lässt, dass das Eisenoxydul zwei Mal so viel Sauerstoff enthält als das Oxyd (weil jedes andere Verhältniss zwischen Fe und Fe wenig wahrscheinlich seyn würde), so enthält doch die Phosphorsäure augenscheinlich nur  $4\frac{1}{2}$  Mal so viel Sauerstoff als das Eisenoxyd.

Bei der Entwerfung der Formel für den Vivianit darf man nicht außer Acht lassen, dass dieses Mineral isomorph ist mit der *Kobaltblüthe*, von der die neuesten Analysen Kersten's<sup>1)</sup> entschieden dargethan haben, dass sie  $\text{Co}^3\text{As} + 8\text{H}_2\text{O}$  ist. Der Vivianit ist also ursprünglich ebenfalls  $\text{Fe}^3\text{P} + 8\text{H}_2\text{O}$ ; allein wir finden ihn gewöhnlich nur in Afterkrystallen, die gleichwohl alle Kennzeichen echter Krystalle (z. B. die vollkommene Spaltbarkeit) an sich tragen. Ein Theil des Oxydulsalzes hat sich höher oxydiert, und hiermit ist zugleich die blaue Farbe des Minerals entstanden, welches, wie die unreineren erdigen Varietäten gezeigt haben, ursprünglich weiss ist. Ganz dasselbe ist mit dem künstlichen phosphorsauren Eisenoxydul der Fall, welches vermöge seines lockeren Aggregatzustandes noch schneller in das Oxydoxydul-Doppelsalz übergeht, und welches, wie die unten folgende Untersuchung darthun wird, ganz die Zusammensetzung des Vivianits hat, nur mit dem Unterschiede, dass es viel mehr von dem Oxydsalze enthält.

Die Formel des Vivianits muss also offenbar erklären, welches der Vorgang bei jener Oxydation gewesen ist, und dies ist vollständig der Fall, wenn das Mineral 3 At. Eisenoxyd, 18 At. Eisenoxydul, 8 At. Phosphorsäure und 56 At. Wasser enthält. Die Menge des letzteren ist in beiden Phosphaten gleich gross, und sie

1) Diese Annal. Bd. 60 S. 251.

ist zugleich genau gleich der in dem künstlich dargestellten Salze. Dies alles zusammengenommen, ist der Ausdruck für den Vivianit:

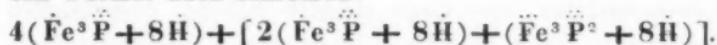


und die berechnete Zusammensetzung:

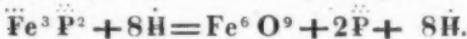
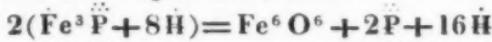
Phosphorsäure	29,10
Eisenoxydul	33,00
Eisenoxyd	12,22
Wasser	25,68
	100.

Der Ueberschuss des analytischen Mittels fällt also auf das Eisenoxydul, was, abgesehen von den Mängeln der Analyse, daher röhren kann, dass die Umwandlung im Innern der Substanz nicht ganz vollständig erfolgt ist.

Da, wie wir sogleich sehen werden, die künstlich dargestellte Verbindung sich vom Vivianit nur dadurch unterscheidet, dass sie blofs 2 At. Oxydulsalz enthält, und es vielleicht nur diese *eine* blaue Verbindung giebt, welche auch im Vivianit enthalten ist, so kann man dessen Formel auch schreiben:



Man sieht nun leicht ein, wie das phosphorsaure Eisenoxyd  $\text{Fe}^3 \ddot{\text{P}}^2 + 8\dot{\text{H}}$  aus  $\text{Fe}^3 \ddot{\text{P}} + 8\dot{\text{H}}$  entstanden ist. 2 At. des letzteren haben die Hälfte des Wassers gegen 3 At. Sauerstoff ausgetauscht, denn:



#### Phosphorsaures Eisenoxyd-Oxydul.

Bekanntlich entsteht in Eisenoxydulaflösungen durch phosphorsaures Natron, ( $\text{Na}^2$ ,  $\dot{\text{H}}$ ) $\ddot{\text{P}}$ , ein weißer, an der Luft blauwerdender Niederschlag. Nimmt man gegen 2 At. krystallisirten Eisenvitriol 1 At. phosphorsaures Natron, d. h. beide nahezu in dem Gewichtsverhältniss von

3 : 4, so ist die von dem Niederschlag getrennte Flüssigkeit farblos, aber *stark sauer*, während das Eisensalz viel schwächer sauer, das Natronsalz dagegen selbst stark alkalisch reagirt. Sie enthält viel Phosphorsäure, aber zugleich etwas Eisenoxydul.

Dieses Verhalten zeigt, dass der Niederschlag nicht, wie man bisher allgemein angenommen hat,  $\text{Fe}^2\text{P}$  seyn kann; er ist im Gegentheil  $\text{Fe}^3\text{P}$ , und das Verhalten ist hier so, wie man es in Betreff der Silbersalze schon seit längerer Zeit kennt.

Der Niederschlag wird auf dem Filtrum sehr schnell blau, an der Luft getrocknet, stellt er ein lebhaft blaues Pulver dar, welches man von der sogenannten Blaueisenerde nicht im mindesten unterscheiden kann.

Im Wasserbade verliert es schon einen Theil Wasser, und wird grün.

- a) 1,573, die über Schwefelsäure getrocknet worden, wurden in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, mit Ammoniak und Ammoniumsulfhydrat gefällt und digerirt. Das Schwefeleisen lieferte 0,763 Eisenoxyd = 48,5 Proc. der Verbindung. Durch Chlorcalcium waren 1,125 phosphorsaurer Kalk niedergeschlagen, welche 0,5121 Phosphorsäure = 32,55 Proc. der Verbindung enthielten.
- b) 1,773, eben so aufgelöst, wurden mit Anwendung bekannter Vorsichtsmaßregeln durch Schwefelwasserstoffwasser gefällt, und 0,096 Schwefel = 0,4669 Eisenoxyd oder 26,33 Proc. des Salzes erhalten.
- c) 1,541, mit Chlorwasserstoffsäure und einer gewogenen Menge reinen Kupfers bis zur Reduction gekocht, hatten 0,326 aufgelöst, welche 0,41176 Eisenoxyd = 26,72 Proc. entsprechen.
- d) 2,019 verloren beim Glühen an der Luft 0,427 = 21,15 Proc., und verwandelten sich in ein braunes Pulver. Dieses, mit kohlensaurem Natron gebrüht, gab 1,009 Eisenoxyd = 49,97 Proc., und

1,322 phosphorsauren Kalk, worin 0,60177 Phosphorsäure = 29,85 Proc. der Verbindung.

e) 1,2, wie in c behandelt, lieferten 0,243 aufgelösten Kupfers = 0,30693 Eisenoxyd = 25,58 Proc.

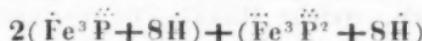
Dies giebt folgende Zusammensetzung, wobei 25,58 Proc. Eisenoxyd als die ohne Zweifel richtigere Zahl zu Grunde gelegt ist.

	a.	b.
Phosphorsäure	32,55	29,85
Eisenoxydul	20,63	21,95
Eisenoxyd	25,58	25,58

oder im Mittel:

	Sauerstoff
Phosphorsäure	31,20
Eisenoxydul	21,29
Eisenoxyd	25,58
Wasser	21,93
	<hr/>
	100.

Die Sauerstoffmengen stehen fast in dem Verhältnis von 20 : 6 : 9 : 24, so dass 4 At. Phosphorsäure, 6 At. Eisenoxydul, 3 At. Eisenoxyd und 24 At. Wasser die Verbindung bilden, welche man durch



bezeichnen kann, und welche demnach enthalten muss:

Phosphorsäure	29,83
Eisenoxydul	22,55
Eisenoxyd	25,06
Wasser	22,56
	<hr/>
	100.

Diese künstliche Verbindung unterscheidet sich vom Vivianit nur dadurch, dass letzterer bei gleicher Menge Oxydsalz drei Mal so viel Oxydulsalz enthält.

In Wasserstoffgas mässig geglüht, liefern beide nichts als phosphorsaures Eisenoxydul.

Wenn

Wenn zu einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul phosphorsaures Natron tropfenweise hinzugefügt wird, so entsteht erst bei einem gewissen Zeitpunkte ein bleibender Niederschlag. Filtrirt man alsdann, so trübt sich die viel überschüssiges Eisensalz enthaltende Flüssigkeit beim Stehen an der Luft, und setzt einen gelblichweissen pulverigen Niederschlag ab, der nach dem Auswaschen, wobei seine Farbe sich nicht ändert, das sogleich zu beschreibende Salz  $\text{FeP}$  ist, wie die quantitative Bestimmung beider, und die des Eisenoxyds vermittelst metallischen Kupfers darthat. Vielleicht bildet sich anfangs  $\text{Fe}^2\text{P}$ , welches in der Luft 1 At. Sauerstoff aufnimmt und in  $\text{FeP}$  übergeht.

#### Phosphorsaures Eisenoxyd.

Obwohl auch von diesem Salze die Eigenschaften mit hinreichender Genauigkeit bekannt sind, so ist man doch bisher über seine Zusammensetzung sehr im Irrthum gewesen. Fällt man nämlich eine neutrale Eisenoxydaulösung, z. B. die des so schön krystallisirenden schwefelsauren Eisenoxyd-Ammoniaks, mit phosphorsaurem Natron,  $(\text{Na}^2, \text{H})\text{P}$ , so reagirt das farblose Filtrat, ungeachtet darin phosphorsaures Natron im Ueberschusse enthalten ist, doch sauer, woraus hervorgeht, dass, der Niederschlag nicht, wie man allgemein angenommen hat, in seiner Zusammensetzung dem phosphorsauren Natron entspricht, d. h.  $\text{Fe}^2\text{P}^3$  seyn kann, sondern basischer seyn muss.

Der Niederschlag, welcher sehr hygroskopisch ist, wurde im Vacuo über Schwefelsäure getrocknet. 1,272 verloren beim Glühen 0,257 Wasser, und hinterliessen das wasserfreie Salz mit braunrother Farbe. Dasselbe wurde durch Glühen mit kohlensaurem Natron zerlegt, und weiter auf gewöhnliche Art verfahren, wodurch 0,533

Eisenoxyd und 1,02 phosphorsaurer Kalk, in letzterem 0,4643 Phosphoräure, sich fanden.

In 100 Theilen sind folglich enthalten:

		Sauerstoff.
Phosphorsäure	36,50	20,45
Eisenoxyd	41,90	12,57
Wasser	20,20	17,95
	98,60.	

Da diese Sauerstoffmengen in dem Verhältnis von 5 : 3 : 4 stehen, so ist das Salz:



und seine danach berechnete Zusammensetzung:

Phosphorsäure	38,10
Eisenoxyd	42,69
Wasser	19,21
	100.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass das Salz im Vacuo Wasser verloren habe, wiewohl der Gehalt an letztem ohne vorgängiges Trocknen bei so hygrokopischen Pulvern nicht gut bestimmbar ist. Nimmt man das Wahrscheinlichste, 5 At. Wasser, an, so muss die Verbindung enthalten:

Phosphorsäure	36,35
Eisenoxyd	40,73
Wasser	22,92
	100.

#### Basisch phosphorsaures Eisenoxyd.

Durch die Einwirkung der Alkalien wird dem phosphorsauren Eisenoxyd ein Theil der Säure entzogen, und es entstehen zwei basische Salze.

A. Löst man das Salz in möglichst wenig Chlorwasserstoffsäure auf, übersättigt mit Ammoniak und erhitzt einige Zeit das Ganze, so erhält man ein hellbrau-

nes basisches Salz von schleimiger Beschaffenheit, welches im trocknen Zustande ein eben so gefärbtes Pulver darstellt.

Die Analyse dieser Verbindung wurde auf gleiche Art wie die zuletzt beschriebene ausgeführt.

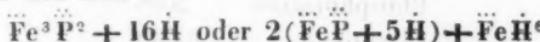
1,517 verloren beim Glühen 0,415 Wasser; der braunrothe Rest, mit kohlensaurem Natron geschmolzen, lieferte 0,687 Eisenoxyd. Die Phosphorsäure ließ sich hier aus dem Verlust ohne Zweifel am genauesten berechnen.

100 Th. enthalten mithin:

Sauerstoff.

Phosphorsäure	27,36	15,33
Eisenoxyd	45,29	13,58
Wasser	27,35	24,31
	100.	

Hier herrscht das Sauerstoffverhältnis von 10 : 9 : 16, so dass das Salz



ist, wonach die berechnete Zusammensetzung seyn muss:

Phosphorsäure	27,11
Eisenoxyd	45,55
Wasser	27,34
	100.

Durch die Einwirkung des Ammoniaks ist folglich dem vorhergehenden Salze ein Drittel der Säure entzogen worden.

B. Wenn man das eben beschriebene oder das frühere durch Fällung erhaltene phosphorsaure Eisenoxyd mit verdünnter Kalilauge längere Zeit digerirt und kocht, so nehmen beide das Ansehen des Eisenoxydhydrats an, ohne jedoch, wie man weiß, frei von Phosphorsäure zu seyn. Das Resultat der Analyse scheint anzudeuten, dass diese Substanz ein sehr basisches Salz

von bestimmter Zusammensetzung sey, die durch einen Ueberschuss von Kali keine weitere Zersetzung erleidet.

Ich habe sie nur im geglühten, also wasserfreien Zustande untersucht.

0,21, mit kohlensaurem Natron geschmolzen, gaben, nach dem Auflösen des ausgelaugten Rückstandes in Chlorwasserstoffsäure, durch Fällung mit Ammoniak 0,198 Eisenoxyd, so daß die Verbindung enthält:

	Sauerstoff.
Phosphorsäure	5,71
Eisenoxyd	94,29
	<hr/> 100.

Hier verhält sich der Sauerstoff von Säure und Basis = 1 : 9, die Substanz enthält mithin 1 At. Säure verbunden mit 15 At. Basis, sie ist:



und ihre berechnete Zusammensetzung:

Phosphorsäure	5,68
Eisenoxyd	94,32
	<hr/> 100.

#### Phosphorsäure Kalkerde.

Bei den im Vorhergehenden beschriebenen Versuchen habe ich natürlich sehr oft Gelegenheit gehabt, eine durch Chlorwasserstoffsäure saure, Natron und Phosphorsäure enthaltende Flüssigkeit, zur Ausfällung der letzteren mit einem längere Zeit aufbewahrten Gemisch von Chlorcalcium (Auflösung des krystallisierten Salzes) und Ammoniak zu fällen, wobei letzteres immer in ziemlich großem Ueberschuss angewendet wurde; der Niederschlag mußte geglüht, und dann in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, mit Alkohol und Schwefelsäure zerlegt werden, um den Gehalt an Phosphorsäure zu ermitteln. Seine Zusammensetzung fand sich aber dadurch immer constant, denn er gab an Phosphorsäure in 14 Versuchen:

<b>45,54</b>	<b>Proc.</b>	<b>45,55</b>	<b>Proc.</b>	<b>46,20</b>	<b>Proc.</b>
<b>45,19</b>	<b>-</b>	<b>45,64</b>	<b>-</b>	<b>45,07</b>	<b>-</b>
<b>46,17</b>	<b>-</b>	<b>46,37</b>	<b>-</b>	<b>46,63</b>	<b>-</b>
<b>45,09</b>	<b>-</b>	<b>46,03</b>	<b>-</b>	<b>45,37</b>	<b>-</b>
<b>44,09</b>	<b>-</b>	<b>47,10</b>	<b>-</b>		
				<b>Mittel</b>	<b>45,71 Proc.</b>

Man sieht also deutlich, dass er immer  $\text{Ca}^3\text{P}$  war, eine Verbindung, welche  $54,48 \text{ Ca} + 45,52 \text{ P}$  enthält, und dass es gar nicht nöthig ist, bei Bestimmung von Phosphorsäure, wenn sie nämlich in der oben angegebenen Art geschieht, den Kalkniederschlag noch besonders zu analysiren.

Ein besonderer Versuch lehrte, dass dieses Salz im lufttrocknen Zustande 2 At. Wasser enthält. Denn 2,06 Grm. verloren beim Glühen 0,208 Wasser, und gaben 2,442 schwefelsauren Kalk = 1,0142 Kalk, oder in 100:

		$\text{Ca}^3\text{P} + 2 \text{H}_2\text{O}$
Phosphorsäure	40,67	40,83
Kalkeerde	49,23	48,88
Wasser	10,10	10,29
	100.	100.

Wenn man, trotz dieser constanten Zusammensetzung, die Phosphorsäure dennoch nicht ganz genau bestimmen kann, so beruht dies auf der Löslichkeit des Kalksalzes in Flüssigkeiten, welche Ammoniaksalze enthalten. Ich fand, dass 0,979 geglühten Niederschlags, nach dem Auflösen in Chlorwasserstoffsäure und Fällung mit Ammoniak, nur 0,931 wieder gaben; aus der Flüssigkeit wurden durch Oxalsäure 0,05 kohlensaurer Kalk = 0,028 Kalk, und nach dem Abdampfen u. s. w. ein Rückstand von Phosphorsäure = 0,018 erhalten: beide, dem Niederschlag hinzugerechnet, geben 0,977, also fast genau die ursprüngliche Menge. Hiernach wären fast 5 Proc. des

Niederschlags in der Flüssigkeit geblieben, wiewohl der Versuch keinen Maafsstab für die Löslichkeit im Allgemeinen abgibt.

Auders stellt sich aber das Resultat, wenn man eine reine Auflösung von  $\text{Na}^2\ddot{\text{P}}$  (Pyrophosphat) mit einem Gemisch aus Chlorcalcium und Ammoniak fällt. Der Niederschlag ist dann  $\text{Ca}^2\ddot{\text{P}}$ .

2,463 Grm. geglühtes phosphorsaures Natron liefern auf solche Art 2,362 Kalksalz (im geglühten Zustande), und letzteres gab, mit Alkohol und Schwefelsäure zerlegt, 2,543 schwefelsauren Kalk = 1,0461 Kalkerde. Danach enthielt das Natronsalz 53,42 Proc. Phosphorsäure ( $\text{Na}^2\ddot{\text{P}}=53,3$  Proc. Phosphorsäure); und der Kalkniederschlag bestand aus:

	$\text{Ca}^2\ddot{\text{P}}$ berechnet.
Phosphorsäure	55,71
Kalkerde	44,29
	<hr/>
100.	100.

Berzelius hat schon vor längerer Zeit nachgewiesen, dass  $\text{Ca}^2\ddot{\text{P}}$  auch entsteht, wenn man zu Chlorcalcium das Natronsalz tropfenweise hinzusetzt. Wenn man dagegen umgekehrt verfährt, und die Fällung nur so lange fortsetzt, als die Flüssigkeit noch alkalisch reagirt, oder zu einer mit freiem Ammoniak gemischten Auflösung von phosphorsaurem Ammoniak das Kalksalz fügt, so entsteht  $\text{Ca}^3\ddot{\text{P}}_3=2\text{Ca}^3\ddot{\text{P}}+\text{Ca}^2\ddot{\text{P}}$ , welche Verbindung 48,45 Proc. Säure enthält. Berzelius hat diese Thatsachen durch neuere Versuche bestätigt <sup>1)</sup>, und gefunden, dass das eben erwähnte Salz, einmal gebildet, sich durch überschüssiges Chlorcalcium nur sehr schwer in  $\text{Ca}^3\ddot{\text{P}}$  verwandelt, und bei der Analyse immer mehr als 45 Proc. Phosphorsäure liefert.  $\text{Ca}^3\ddot{\text{P}}$  erhielt Berzelius, als er

1) Einer brieflichen Mittheilung zufolge.

in überschüssiges Chlorcalcium ein Gemisch von Ammoniak und phosphorsaurem Ammoniak eintröpfelte.

$\text{Ca}^2\text{P}$  ist krystallinisch, die beiden basischeren Salze sind gelatinös, und  $\text{Ca}^3\text{P}$  ist besonders schleimig, gleich dem gefällten Fluorcalcium.

**VI. Von der Natur des Königswassers, von der Untersalpetersäure als Oxydationsmittel, von der Constitution dieser Säure und der Rolle, welche sie gegen organische Substanzen spielt;**  
**vom Dr. Koene,**  
 Professor der Chemie in Brüssel.

1) Unter den kräftigsten Agentien zum Oxydiren, Säuern oder Auflösen einer grofsen Anzahl einfacher und zusammengesetzter Körper nimmt das Königswasser einen der ersten Ränge ein. Nichts destoweniger ist diese für den beabsichtigten Gebrauch so wichtige und durch die denselben begleitenden Erscheinungen so interessante Flüssigkeit eine von denen, deren Natur man nur unvollständig kennt.

2) Berthollet schreibt die Eigenschaften des Königswassers der Bildung von Chlor und salpetriger Säure zu.

3) Diese Ansicht ward von H. Davy angenommen, der durch Hinzufügung von Chlorwasserstoffsaure zu salpetriger Säure eine Flüssigkeit bekam, die nicht die Eigenschaften des Königswassers besaß.

Allein zur Zeit, da Davy diesen Versuch anstellte, kannte man noch nicht die Untersalpetersäure. Der englische Chemiker hat also um so mehr mit dieser Säure arbeiten können, als nach dem Beispiel von Hrn. Dumas mehre französische Chemiker sie als ein zusam-

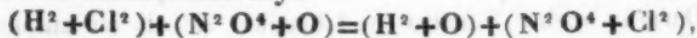
mengesetztes Radical betrachten, als ein weniger kräftiges Oxydationsmittel als die Salpetersäure, fähig den Wasserstoff zu ersetzen in einigen organischen Substanzen, die mehr als ein Aequivalent dieses Metalloids enthalten.

4) Endlich betrachtet Hr. Millon die salpetrige Säure als das kräftigste Oxydationsmittel unter den verschiedenen Oxydationsstufen des Stickstoffs, — eine Hypothese, die zu der Annahme führt, daß der Wasserstoff der Chlorwasserstoffsäure die salpetrige Säure zerstören könne, da dasselbe Metalloid die Salpetersäure desoxydirt.

5) Es handelt sich also darum zu wissen, ob die Chlorwasserstoffsäure die Salpetersäure zur Untersalpetersäure, zur salpetrigen Säure oder zum Stickstoffoxyd reducire.

6) Wenn es wohl erwiesen wäre, daß die salpetrige Säure von den drei Sauerstoffsäuren des Stickstoffs das kräftigste Oxydationsmittel wäre, so könnte man der letzteren Hypothese den Vorzug geben. Allein erwägt man die von Davy gemachten Beobachtungen (3) und nimmt Rücksicht auf das Oxydationsvermögen der Untersalpetersäure, deren Bildung, bei der Reaction des Stickstoffoxyds auf die Salpetersäure, der der salpetrigen Säure vorangeht, so gelangt man zu dem Schlus, daß die Chlorwasserstoffsäure die Salpetersäure nur auf salpetrige Säure zu reduciren vermöge.

7) Indes führen die Constitution der Oxysulfoschwefelsäure und analogen Säuren, die Hypothese, welche die Untersalpetersäure als Radical betrachtet, und die Bildung der Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure bei Zusatz von Wasser zu einer Lösung von Chlor in Untersalpetersäure, vielmehr zu der Ansicht, daß das Königswasser das Resultat einer Wechselwirkung zwischen den Elementen der Wasserstoffsäure und denen der Sauerstoffsäure sey:



der gemäfs also gebildet werden Wasser und Oxy-chloro-Stickstoffäsre, die wenig stabil ist, und gleich wie analoge Säuren die Eigenschaften besitzt, bei Gegenwart von Wasser sich zu zersetzen.

Da diese letztere Hypothese den beiden anderen (2. 4) vorgezogen wurde, so hat man sich vorgesetzt, einen Ueberschufs von gasförmiger Chlorwasserstoffäsre auf concentrirte Salpetersäure einwirken zu lassen. Allein da sich bei der Reaction dieser Säuren Wasser bildet, und diese Flüssigkeit, deren Menge beständig zunimmt, sich der vollständigen Zersetzung der Säuren widersetzt, so war es wichtig für die quantitative Bestimmung der Chlorwasserstoffäsre, deren Elemente sich mit denen der Salpetersäure verbinden, dass man die Säuren, geschützt vor dem Einflus des Wassers, auf einander wirken ließe, d. h. in Gegenwart einer Flüssigkeit, die sich mit dem Wasser, in dem Maafse wie es sich bildete, verbinden könnte, ohne dass diese wassergierige Flüssigkeit Einflus genug auf die Producte der Reaction hätte, um letztere an ihrer Vollständigkeit zu hindern.

8) Die Schwefelsäure konnte dieser Bedingung genügen. Diese Verbindung, *wenn sie in grossem Ueberschuss da ist*, besitzt überdiels das Vermögen, die Unteralpetersäure und die salpetrige Säure, bei der Temperatur der Entweichung des Chlors, in Lösung zu halten, eine Eigenschaft, die zur Beweisführung unerlässlich ist, weil man sich eines Ueberschusses von Chlorwasserstoffäsre bedienen muss, um die Gesamtheit der angewandten Salpetersäure zu zersetzen, und man folglich diesen Ueberschufs zu bestimmen wissen muss.

9) Diese Bestimmung erfordert, dass man sich gegen den Einflus des Chlors zu schützen vermöge, von dem man die freiwerdende Menge unter diesen Umständen nicht bestimmen kann, weil, ehe das freie Chlor unter Einflus der Wärme vollständig aus seiner Lösung in Schwefelsäure entwichen ist, rothe Dämpfe sich zu

entwickeln beginnen. Diese Dämpfe würden, beim Eintritt in eine wässrige Lösung von Chlor, wiederum Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure bilden.

10) Im gegenwärtigen Falle muss man also die Chlorwasserstoffsäure nach dem Verfahren bestimmen, welches ich in einer früheren Notiz angegeben habe<sup>1)</sup>.

Dies gesetzt, könnte ich übergehen zu der Beschreibung des von mir angewandten Apparats, zu dem eingeschlagenen Verfahren und zu einer Unendlichkeit von Vorsichtsmassregeln, die ich traf, um genau die Menge der Chlorwasserstoffsäure zu bestimmen, die der Wirkung der Salpetersäure, deren Gehalt an wirklicher Säure zuvor ermittelt worden, entging; allein da die mit verschiedenen Mengen von Substanzen angestellten Analysen zu keinen mit der angezeigten Theorie übereinstimmenden Resultaten führten, so würde diese Beschreibung überflüssig seyn. Denn obwohl es ohne Widerrede richtig ist, dass man bei Analysen dieser Gattung sehr merkliche Verluste erfahren muss, so ist es doch nicht weniger wahr, dass man, wenn es sich um einen Verlust von mehr als einem halben Aequivalent Chlorwasserstoffsäure handelt, die Ursache anderswo als in der Complication des Apparats oder der Analyse suchen muss.

11) Da diese Ursache in die Desoxydation gesetzt werden könnte, welche die Untersalpetersäure unter Einfluss der Wirkung der Chlorwasserstoffsäure erfährt, so liess man in 100 Grammen reiner und concentrirter Schwefelsäure Dämpfe von Untersalpetersäure treten, die durch Erhitzung von 5 Grm. recht trocknen salpetersauren Bleioxyds bereitet worden war. Man liess hierauf gasige Chlorwasserstoffsäure in die saure Lösung eintreten. Es entwickelte sich eine reichliche Menge von Chlor aus der Lösung des schwefelsauren Kalis (10).

Um zu wissen, ob die salpetrige Säure ihrerseits

1) Siehe S. 404.

durch Chlorwasserstoffsäure zerlegt worden sey, verfuhr man folgendermaßen.

12) In eine Lösung von 100 Grm. reiner Schwefelsäure und 2,1 Grm. Untersalpetersäure ließ man eine halbe Stunde lang einen Strom Chlorwasserstoffsäure eintreten, und nachdem das Chlor und die Chlorwasserstoffsäure durch Erwärmung ausgetrieben worden, setzte man die Hälfte abermals der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure aus, aber dies Mal bildete sich kein Chlor. Ein Theil der anderen Hälfte wurde gemengt mit einem Sechstel seines Volums luftfreien Wassers. Dieses Wasser war in eine Flasche voll Kohlensäure gebracht worden<sup>1)</sup>. Man fügte Säure zum Wasser, und sobald das Gefäß damit gefüllt war, verschloß man es hermetisch. Nach dem Erkalten der Säure fügte man zwei Tropfen Chlorwasserstoffsäure hinzu, und verschloß und schüttelte dann das Gefäß. Beim Oeffnen des Gefäßes eine halbe Stunde hernach entwickelte sich ein deutlicher Geruch nach Chlor.

Bei diesem Versuche muß man: 1) die Säure zum Wasser fügen, damit sich im ersten Moment des Zusatzes Salpetersäure bilden könne; 2) es so einrichten, daß die mit dem sauren Gemenge gefüllte Flasche beinahe sechs Theile Säure auf einen Theil Wasser enthalte, damit nicht zu viel Wasser zugegen sey, und dadurch die Wirkung der Chlorwasserstoffsäure auf die im ersten Moment gebildete Salpetersäure nicht aufgewogen werde (7).

13) Schwefelsäure, die zur Concentrirung käuflicher Salpetersäure gedient hatte, wurde erhitzt bis ihr Siedpunkt constant geworden. Die Säure, behandelt wie vorhin mit Wasser und Chlorwasserstoffsäure, gab dieselben Erscheinungen, aber mit Chlorwasserstoffsäure allein bildete sich niemals Chlor.

14) Zu 150 Grm. der concentrirten Schwefelsäure

1) Da das Nichtdaseyn des schwefelsauren Stickstoffoxyds noch nicht erwiesen worden, so war diese Vorsichtsmaßregel nothwendig.

des Versuches (13) setzte man 10 Grm. rother Salpetersäure. Diese letztere verlor beim Lösen ihre intensiv rothe Farbe; allein als man das Säure-Gemenge in einer Retorte mit ausgezogenem und rechtwinklich gekrümmtem Halse erhitzte, kamen die rothen Dampfe wiederum zum Vorschein. Zwischen 170° und 180° C. stellte sich ein Aufbrausen ein, das wesentlich von einer Sauerstoff-Entwicklung herrührte. Bei 190° C. war diese Gas-Entwicklung so stark, dass die Flüssigkeit im vollen Sieden zu seyn schien; allein von diesem Temperaturgrad ab nahm die Sauerstoffbildung merklich ab, und bei 250° C. entband sich keiner mehr. Zugleich mit dem Sauerstoff destillirte rothe Salpetersäure über, an Menge etwa ein Drittel von der, die man der Schwefelsäure zugesetzt hatte.

Als die Temperatur der Säure auf 326° C. gelangt war, brachte man den Hals der Retorte in ein Gefäß, worin sich beständig Kohlensäure entwickelte, und man verkleinerte nach und nach die Flamme der Weingeistlampe. Die Säure, welche beim Sieden eine intensiv gelbe Farbe hatte, entfärbte sich während des Erkaltens gänzlich.

15) Angelangt auf die gewöhnliche Temperatur, bildete die Säure kein Chlor mit der Chlorwasserstoffsäure.

Zuvor mit Wasser behandelt, wie in den Versuchen (12 und 13), gab die Säure, auf Zusatz von etwas Chlorwasserstoffsäure, Chlor.

Ein anderer Theil der Säure, vermischt bei Ausschluss der Luft mit Alkohol, bildete Salpeteräther.

Kupfer löste sich darin mit violetter Farbe, und unter Entwicklung von Stickstoffoxyd.

Nachdem man in die Tubulatur einer Retorte mit Wasser einen Hahntrichter eingesetzt hatte, brachte man in den Trichter zuerst Kohlensäure und dann 26 Grm. Säure. Hierauf erhitzte man, und, als das Wasser in vollem Sieden war, öffnete man den Hahn. Die Temperatur

des Wassers stieg bedeutend durch den Zusatz der Säure. Zugleich entwickelten sich rothe Dämpfe, welche in Wasser, das kohlensauren Kalk in Schwebé enthielt, aufgefangen wurden; dann erhitzte man bis die Temperatur der Säure auf den Siedpunkt der Schwefelsäure angelangt war. Die vom kohlensauren Kalk abgegossene Flüssigkeit wurde zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Alkohol erschöpft. Die alkoholische Flüssigkeit eingetrocknet, gab einen Rest, welcher nach dem Glühen 0,21 Grm. Kalk hinterliess.

Nach Feststellung dieser Thatsachen wollen wir sie auf das Königswasser und die Unterschwefelsäure anwenden, um die Natur dieser Flüssigkeiten besser zu erkennen.

#### Von der Natur des Königswassers.

16) Das Königswasser charakterisirt sich und funktionirt nur unter ganz speciellen Bedingungen. Die Umstände, die besonders auf die Bildung desselben einwirken, sind: die Temperatur, der Concentrationsgrad der beiden es bildenden Säuren und die Gegenwart eines mit dem Chlor verbindungsähigen Körpers.

17) In einem Gemenge von Chlorwasserstoff-säure und Salpetersäure, beide concentrirt, stellt sich bei sehr niedriger Temperatur keine Reaction ein. Die kalten Flüssigkeiten vermischen sich ohue Färbung und ohne Entbindung von Chlor. Zieht man aber das Gemenge aus der Kältemischung und stellt es an einen Ort, wo die Temperatur Null ist, so färbt es sich nach und nach, und entwickelt Chlor.

18) Ein Gemenge von zwei Volumen Chlorwasserstoffsäure von 37,60 Proc. und einem Volum rother Salpetersäure bildet Chlor erst von  $-12^{\circ}$  C. an. Salpetersäure von 74,5 Proc. wahrer Säure beginnt mit derselben Chlorwasserstoffsäure erst nahe bei  $-6^{\circ}$  C. sich zu färben und Chlor zu bilden. Die Gegenwart einer

gröfseren Menge Wasser verzögert die Reaction mehr. Endlich, wenn die Säuren sehr verdünnt sind, stellt sich die Wirkung nicht einmal beim Erwärmen ein; allein wenn man im letzteren Fall ein Metall zu der Flüssigkeit hinzufügt, erfolgt die Wirkung und es bildet sich Wasser. Bald hernach schwächt diese Flüssigkeit die Verwandtschaften bis zu dem Punkt, daß die Reaction aufhören würde, wenn man sich eines Metalles der sechsten Abtheilung bediente, z. B. des Goldes.

19) Diese Erscheinungen beweisen, daß die Bildung des Königswassers keineswegs die Folge einer Wechselwirkung zwischen den Elementen der Chlorwasserstoff-säure und Salpetersäure ist (letztere als gemäß der Formel  $N^2O^+ + O$  zusammengesetzt betrachtet), sondern daß sie entspringt aus der Wirkung des Wasserstoffs der einen auf den Sauerstoff der anderen. In der That soll die Wirkung eintreten, so ist erforderlich, daß entweder die Wärme oder ein zum Chlor Verwandtschaft habender Körper, oder beide zugleich, so sehr die Verwandtschaft des Chlors zum Wasserstoff der Chlorwasserstoff-säure schwäche, und die desselben Metalloids zum Wasserstoff des Wassers aufwiege, daß die entwasserstoffende Wirkung der Salpetersäure kräftiger werde. *Wenn nun die Reaction unter Einfluß einer Doppel-Verwandtschaft (7) stattfände, so würden diese Erscheinungen sich nicht darbieten müssen, das Chlor müßte sich nicht entwickeln oder eine Verbindung eingehen, gerade dann, da es sich bildet, um sich mit der Unteralpetersäure zu vereinigen.*

Indem wir diese Bemerkungen machen, haben wir keineswegs die verschiedenen Umstände außer Acht gelassen, wo eine chemische Action eintritt im Moment da die Verwandtschaften, welche sie in's Spiel setzen, zu nichte werden. Wir haben sogar die Hypothese vorangestellt, welche die Unteralpetersäure als Radical betrachtet. Wir haben diese Hypothese zu stützen gesucht, in-

dem wir, bei niedriger Temperatur und geschützt vor dem Einflus des Wassers, gasige Chlorwasserstoffsäure auf concentrirte Salpetersäure wirken ließen, aber statt die Verbindung ( $\text{N}^2\text{O}^4 + \text{Cl}^2$ ) zu erhalten, haben wir wahrgenommen und bewiesen, daß diese Säuren sich auf Wasser, Chlor und salpetrige Säure reduciren (11, 12, 14). Dies sind dann die Producte, welche das active Königswasser liefert. Anlangend die Ursachen, aus denen sie hervorgehen, so können sie seyn: 1) das Streben des Chlors zur Annahme des Gaszustandes oder zur Verbindung mit einem Metall; 2) die geringe Stabilität der Salpetersäure und das entwasserstoffende Vermögen derselben; 3) das Streben der salpetrigen Säure zur Verflüchtigung oder zur Bildung einer Verbindung <sup>1)</sup>.

1) Hr. Baudrimont sagt, er habe ein eigenthümliches Gas erhalten, als er käufliche Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure bei  $80^\circ \text{ C}$ . reagiren ließ. Dies Gas, welches er als das wirksame Princip des Königswassers betrachtet, würde das Entsprechende der Salpetersäure seyn, und zur Formel haben:  $\text{N}^2\text{O}^3\text{C}^2$ .

Ob Hr. B. sich durch die Hypothese von E. Davy hat leiten lassen, gemäß welcher das Product der Einwirkung von Salpetersäure auf geschmolzenes Kochsalz das wirksame Princip des Königswassers seyn soll, weiß ich nicht. Gewiss ist nur, daß die Chlorstickstoffsäure, wenn sie existirt, ganz besondere Eigenschaften besitze, unter andern die: salpetrige Säure an die Schwefelsäure abzugeben (Siche das Detail meiner Versuche); sich nicht mit den Elementen des Wassers zu verbinden, sondern mit den Metalloiden Nitrate und Chloride zu liefern; Gold anzugreifen und mit pulverförmigem Silber eine Explosion zu geben, aber nur langsam auf das Kalium zu wirken, mit gepulvertem Antimon oder Arsenik eine intensive Entwicklung von Wärme und Licht zu veranlassen, ohne dergleichen Erscheinungen mit geschmolzenem Phosphor hervorzubringen (Annalen der Chem. u. Pharm. Bd. 48 S. 202, und *Traité de chimie générale etc., par A. Baudrimont, T. I p. 616*).

Wenn der französische Chemiker, statt sich der rohen Producte des Handels zu bedienen, mit trockner Chlorwasserstoffsäure und einfachem Salpetersäurehydrat gearbeitet, wenn er überdies das Chlorstickstoff-Gas getrocknet, und sich der Abwesenheit der Chlorwasserstoffsäure versichert hätte, so würde man im Stande seyn, sich über

Von der Untersalpetersäure als oxydirendes Mittel  
betrachtet.

20) Wir haben so eben gesehen, dass die Wirkung zwischen der Chlorwasserstoff- und der Salpetersäure einhält, sobald letztere auf salpetrige Säure reducirt ist. Dies röhrt offenbar davon her, dass in letzterer Säure der Sauerstoff sich inniger gebunden befindet als in der Salpeter- und Untersalpetersäure. Die salpetrige Säure ist also die stabilere Säure, und folglich von den drei Sauerstoffsäuren des Stickstoffs das mindest oxydrende Mittel.

Dieser Schluss, hergeleitet aus den Reactionen, zu welchen die Chlorwasserstoff-, Salpeter- und Untersalpetersäure in concentrirter Schwefelsäure Anlass geben, ist weit entfernt von dem, welchen Hr. Millon aus seinen Versuchen gezogen hat. Nach diesem Chemiker ist der allgemeine Gang der Oxydationen mittelst Salpetersäure der, dass die salpetrige Säure, die zuerst entsteht, salpetrigsaures Kupfer-, Quecksilber-, Silberoxyd etc. bildet, dass diese in dem Maasse, wie sie sich bilden, von der Salpetersäure zerstört werden, dass diese Zerstörung zu Stickstoffoxyd Anlass giebt, welches mit der vorhandenen Salpetersäure wiederum salpetrige Säure bildet, und dass daraus ein neuer Angriff und eine neue Zerstörung hervorgehen<sup>1</sup>).

21) Wir wissen nicht, ob, bei Einwirkung eines Metalls auf die Salpetersäure, die Bildung von Nitrit immer der vom Nitrat vorhergehe; allein es scheint mir nicht, dass die Entstehung eines Nitrits durch Wirkung eines Alkalis auf eine gesättigte Lösung von Stickstoffoxyd in Salpetersäure erlaubt die Hypothese des Hrn. Millon<sup>2</sup>) anzunehmen, weil die Bildung der Untersalpetersäure die

das Verdienst einer Arbeit auszusprechen, deren Angaben ein gründlicheres Studium erheischen.

1) *Compt. rend. T. XIV p. 912.*

2) *Compt. rend. T. XIV p. 911.*

die der salpetrigen Säure vorausgeht, und weil, wenn die Salpetersäure, wie meistens, im Ueberschuss vorhanden ist, sich nur Untersalpetersäure bildet. Eben so wenig begreifen wir, wie die salpetrige Säure, als eins der kräftigsten Oxydationsmittel betrachtet, sich mit Quecksilberoxydul verbinden könne.

Das Daseyn des salpetrigsauren Quecksilberoxyduls, die Umstände seiner Bildung, die Eigenschaft der phosphorigen Säure, der oxydirenden Wirkung der salpetrigen Säure zu widerstehen<sup>1)</sup>, die Bildung der salpetrigen Säure durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf die Salpeter- und Untersalpetersäure, die der Untersalpetersäure durch Einwirkung des Stickstoffoxyds auf einen Ueberschufs von Salpetersäure, die Umstände bei Bildung des salpetrigsauren Aethyloxyds und der Einfluss der Wärme auf die salpetersauren Alkalien, alle diese Thatsachen sind unverträglich mit der Hypothese des Hrn. Millon, und die wichtigen Beobachtungen, die der Verfasser selbst gemacht hat, beweisen zur Evidenz, dass die Untersalpetersäure von allen Oxydationsstufen des Stickstoffs das kräftigste Oxydationsmittel ist<sup>2)</sup>.

Wenn es sich anders verhielte, wenn die Untersalpetersäure ein weniger kräftiges Oxydationsmittel wäre als die salpetrige Säure, so würde eine Anomalie in dem Oxydationsvermögen dieser Stufen stattfinden, denn diese machen desto kräftigere Oxydationsmittel aus als sie mehr Sauerstoff enthalten. So das Stickstoffoxyd, welches in Gegenwart von Eisen, Zink oder Phosphorwasserstoff sich in Stickstoffoxydul verwandelt, widersteht der desoxydirenden Wirkung des Kupfers. Die salpetrige Säure, die ein Drittel ihres Sauerstoffs an das Kupfer abtritt, erleidet keine Veränderung in Gegenwart von phosphoriger Säure und Chlorwasserstoffsäure, obwohl beide die

1) Berzelius, Jahresbericht, 1841, S. 31.

2) Die Salpetersäure als im Zustande  $\text{N}+\Delta q$  gedacht.

**Untersalpetersäure in salpetrige Säure umwandeln.** Was die Salpetersäure betrifft, so würde sie ohne Zweifel ein kräftigeres Oxydationsmittel als die Untersalpetersäure seyn, wenn sie für sich existiren könnte.

**Von der Rolle, welche die Untersalpetersäure gegen organische Substanzen spielt.**

22) Die Eigenschaft der Untersalpetersäure, die meisten Körper auf den höchsten Grad zu oxydiren, hängt ab von ihrer geringen Stabilität. Dies ist auch eine der Ursachen, die ihr den wesentlichsten Charakter der Säuren rauben. Sie verrichtet also keine andere Function als die des Oxydirens; denn sie kann sich nicht mit dem Chlor verbinden, unter welche Umstände man diese beiden Körper auch versetzen mag; man mag sie in ihrem Entstehungszustande, in Gegenwart oder Abwesenheit von Wasser, in mäfsiger oder niedriger Temperatur, selbst in Gegenwart einer kräftigen Base zusammenzubringen <sup>1)</sup>), so entwickelt sich doch Chlor im Augenblick, da zwischen dem Wasserstoff der Chlorwasserstoffssäure und dem Sauerstoff der Salpetersäure die Wirkung eintritt (19). Man kennt von dieser Säure keine andere Verbindung mit einem einfachen Körper als die mit Sauerstoff, und es steht zu vermuthen, daß man niemals wird eine bilden können, da es unmöglich ist eine mit dem Chlor hervorzubringen, welches, wegen seiner großen Analogie mit dem Sauerstoff, in Betreff der Polarität, eine analoge Rolle wie dieses Metalloid zu spielen fähig ist.

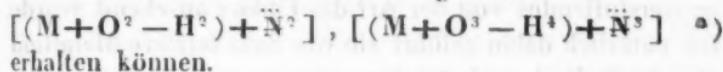
1) Man genügt dieser letzten Bedingung, wenn man Chlorwasserstoffssäure auf Salpeter leitet. Ist dies Salz recht trocken, so tritt bei gewöhnlicher Temperatur keine Wirkung ein; erwärmt man aber schwach oder bedient man sich eines nicht trocknen Salpeters, so bilden sich Chlor, Wasser und salpetrige Dämpfe, Producte, die aus dem Einfluß des Wassers auf diese Dämpfe entspringen, und es bleibt zuletzt Chlorkalium zurück.

Die Untersalpetersäure functionirt also nicht nach Weise der zusammengesetzten Radicale. Lässt sich annehmen, dass sie in einigen organischen Verbindungen die Rolle eines einfachen Körpers spielt? Dies ist beim gegenwärtigen Zustande der Wissenschaft eine Frage von der höchsten Wichtigkeit, und es ist sogar zu vermuten, dass die Zukunft der Chemie der zusammengesetzten Radicale größtentheils von der scharfen Lösung dieser Frage abhängt.

23) Beim Reagiren auf eine organische Substanz und beim Oxydiren eines Aequivalents Wasserstoffs bildet nämlich die Salpetersäure, nach den Anhängern der Substitutionstheorie ( $M - H^2 + \ddot{N}$ ), sobald die Analyse der neuen Verbindung erweist, dass  $M$ , indem es  $H^2$  verlor, sich mit  $N^2 O^4$  verbunden hat. Nach Berzelius dagegen bekäme die neue Verbindung die Formel:



und man würde selbst Verbindungen wie



erhalten können.

Mithin ist nach der ersten Hypothese die neue Verbindung entsprechend der, auf welche die Salpetersäure gewirkt hat, während sie nach der zweiten zusammengesetzt ist aus salpetriger Säure und einem Oxyde mit zusammengesetztem Radical.

Hier hat man also zwei Hypothesen, die zu abweichenden theoretischen Betrachtungen führen, denn sie gehen von einer Ordnung von Verbindungen aus, die nicht dieselbe ist. Die Untersuchungen, welche den Zweck haben, die eine oder andere dieser Hypothesen zu stützen, sind beim gegenwärtigen Zustand der Wissenschaft desto

- 1) Da wir nicht in die Details dieser beiden Hypothesen eingehen können, so sehen wir ab von den Umständen, wo die Vorgänge anders zu seyn scheinen, wo der Stickstoff oder das Stickstoffoxyd in das zusammengesetzte Radical eintritt. Unser Zweck ist nur, die Grundsätze dieser beiden Betrachtungsweisen in Parallel zu stellen.

wichtiger, als die Bestätigung einer von ihnen zur Kenntnis der Constitution der organischen Verbindungen kräftig beitragen, und das Studium dieser Verbindungen zum Range einer exacten Wissenschaft erheben wird.

*24) Dass die Untersalpetersäure nicht die Rolle eines Radicals in den organischen Körpern spielt, ergiebt sich aus vorstehenden Versuchen und Betrachtungen, und vor allem aus der Wirkung, welche die Chlorwasserstoffssäure auf das salpetersaure Kali ausübt.*

Ehe ich diese Thatsache festgestellt hatte, glaubte ich an die Hypothese der HH. Dumas und Couërbe. Die Resultate, zu welchen ich in anderen Untersuchungen über die Natur der Oxysulfo-Schwefelsäure geführt wurde, waren nicht ohne Einfluss auf meine Ansicht von der Untersalpetersäure. Andererseits von dieser Säure keine recht bestimmte Rolle kennend und sie als ein Entwasserstoffendes von der Art des Chlors ansehend, wurde ich natürlich dahin geführt, sie wie dies letztere Metalloid als ein Radical zu betrachten, das in mehren Fällen den Wasserstoff in organischen Substanzen ersetzen könne. Es ist eben das dehydrogenirende Vermögen der Untersalpetersäure, vermöge dessen man die Elemente dieser Säure in einigen der durch ihren Einfluss sich bildenden Verbindungen gefunden hat, gleich wie man Chlor in einem Körper findet, der diesem Metalloid, durch Substitution, Wasserstoff abgetreten hat.

Allein, obgleich die Untersalpetersäure in Gegenwart einiger organischen Körper auf analoge Weise wie das Chlor functioniren kann, so ist es doch niemals erwiesen, dass sie wie dieses Metalloid functionire, unter Umständen, wo sie sich wie ein einfacher Körper verhalten müfste. Da demnach die Hypothese von der Function dieser Säure nur auf theoretischen Beobachtungen, und nicht auf einer einzigen wohl festgestellten Thatsache be-

ruht, so war es nöthig sie durch strenge Thatsachen zu stützen. Allein da die Untersuchungen, die wir uns überließen, erwiesen haben, dass die Unteralpetersäure nicht einmal als Radical gegen den Körper auftritt, welcher in Bezug auf Polarität die grösste Analogie mit dem Sauerstoff hat, so haben wir die Wirkung dieser Säure auf die organischen Körper in anderer Weise zu erklären gesucht, sie zugleich als oxydirend und dehydrogenirend betrachtet. Solchergestalt sind wir, frei von aller vorgefassten Meinung, veranlaßt, die Theorie von Berzelius zu prüfen, und wir haben diese Theorie dem Zuge der Wissenschaft so wohl entsprechend, die meisten der ermittelten Thatsachen so genügend erklärend gefunden, dass wir nicht anstehen, sie, bis auf einige Einschränkungen, anzunehmen.

25) *Dass die Unteralpetersäure gegen organische Körper die Rolle eines oxydirenden und dehydrogenirenden Mittels spielt, ist eine gerade aus ihrem Oxydationsvermögen hervorgehende Folgerung; denn ein organischer Körper giebt bei seiner Veränderung eine desto stabilere Verbindung als die Veränderung gründlicher war. Die Unteralpetersäure, wenn sie einen Körper theilweise entwasserstofft oder eine Verbindung bildet, auf welche sie unter den stattfindenden Umständen keine entwasserstoffende Wirkung mehr ausübt, kann diesen Körper in ein Oxyd, eine Säure und zuweilen gar in ein Salz verwandeln.*

26) *Das Oxyd kann sich, im Momente seiner Bildung, verbinden mit der salpetrigen Säure, deren Oxydationsvermögen geringer ist als das der beiden anderen Säuren des Stickstoffs<sup>1)</sup>.*

*Wenn das gebildete Oxyd keine Verbindung eingehet, so bleibt es unter dem Einfluss des Oxydationsmittels, oxydirt sich mehr, und verwandelt sich entwe-*

1) Man wird aus den weiterhin angeführten Beispielen ersehen, dass die Vorgänge wirklich der Art sind.

der in eine einfache nicht-stickstoffhaltige Säure (Wirkung der Salpeter- und Untersalpetersäure auf die sauerstofffreien ätherischen Oele, auf Paraffin etc.) oder in eine stickstoffhaltige Doppelsäure (Nitro-Naphthalinsäure etc.).

Reagirt endlich dieselbe Säure auf ein, durch seinen Einflus entstandenes Oxy-Salz, so könnte sich ein noch mehr oxygenirtes Salz bilden (Wirkung der Salpetersäure auf Naphthalin, Benzin etc.). Sogar mit andern als unter dem Einflus dieser Säuren gebildeten Säuren könnte die Oxydation erfolgen (Wirkung der Untersalpetersäure auf neutrale fette Körper).

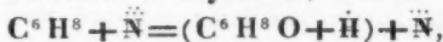
Die Bildung der organischen nicht-stickstoffhaltigen Säuren unter diesen Umständen und die Wirkung der Untersalpetersäure auf die Fette, sind Thatsachen von höchster Wichtigkeit zum Erweise, daß diese Säure in der That die Rolle eines oxydirenden und dehydrogenirenden Mittels spielt.

Wenn aber eine Sauerstoffsäure mit zusammengesetztem Radical, das Wasserstoff enthält, durch die oxydirende Wirkung der Untersalpetersäure entstehen kann, so kann es auch eben so gut geschehen, daß durch die Wirkung dieser selben Säure oder der Salpetersäure auf einen andern organischen Körper Basen gebildet werden, denn die Acidität und Basicität hängt ab von der entgegengesetzten Tendenz, die aus der Gruppierung der Molekel erfolgt, von den Umständen, unter welchen diese Gruppierung statthat, von den Verhältnissen, in welchen die Körper sich verbinden u. s. w. Nichts hindert also, daß eine Base sich bilde, und, indem sie mit dem mindest kräftigen der aus der theilweisen Desoxydation der Salpetersäure und Untersalpetersäure erfolgenden Oxydationsmittel sich verbindet, ein salpetrigsaures Salz gebe (26).

27) Läßt man z. B. concentrirte Salpetersäure auf Aceton,  $C_6H^{12}O^2$ , wirken, so bekommt man zwei Verbin-

dungen ( $C^6H^6O + \ddot{N}$ ), ( $C^6H^6O + \ddot{H}$ ), die aus der entwasserstoffenden Wirkung dieser Säure hervorgehen; die Elemente der Base  $C^6H^6O$  sind hier im Aceton vorhanden.

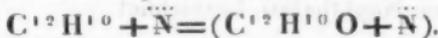
Wenn man aber diese Säure auf Mesitylen wirken lässt, so wirkt sie auch oxydirend; man hat:



weil das Radical  $C^6H^8$  Sauerstoff erfordert, um eine Base zu bilden. Der Beweis, dass die Reaction geschieht wie es diese Gleichung anzeigt, liegt darin, dass das Chlor mit derselben Substanz eine der Basis des salpetrigsauren Pteleyloxyds entsprechende Verbindung bildet, indem es entwasserstoffend und chlorend wirkt.

Vermöge der Existenz des Radicals Pteleyl, welches mit Sauerstoff ein Oxyd bildet, das sich bald mit der salpetrigen Säure, bald mit Wasser verbinden kann, geben das Chlor und die Salpetersäure mit dem Mesylen Verbindungen, die nicht vergleichbar sind, obwohl im Grunde die Reaction dieser Agentien dieselbe ist; wohl verstanden, nach der Hypothese von Berzelius, denn nach der, welche die Untersalpetersäure als ein Radical betrachtet, kann man sich keine Rechenschaft davon geben, da die Salpetersäure, bei ihrer Reaction auf das Mesylen, keine Verbindung giebt, in welcher die Untersalpetersäure als Bestandtheil auftritt, und folglich auch keine Verbindung, die dem Product der Reaction des Chlors auf das Mesylen analog zusammengesetzt ist.

28) Fügt man Wasser zu einer heißen Lösung des Benzins in rother Salpetersäure, so bildet sich:



Und der Beweis, dass diese neue Verbindung nicht das Entsprechende der Verbindung ( $C^{12}H^{10} + \ddot{S}$ ), sondern ein Salz, gebildet aus der Vereinigung des Benzoxyduls mit der salpetrigen Säure, ist, liegt darin, dass wenn man die Lösung dieses Salzes in rother Salpeter-

säure zum Sieden bringt, das Benzinoxydul in Benzinoxyd übergeht, und das Salz ( $C^{12}H^{10}O^2 + 2N$ ) bildet.

29) Das Toluin bildet gleichfalls, durch Wirkung der kochenden rothen Salpetersäure, ein salpetrigsaures Toluinoxyd; dagegen entsteht salpetrigsaures Toluinoxydul, wenn man bei gewöhnlicher Temperatur arbeitet (Deville).

30) Behandelt man Naphthalin mit siedender Salpetersäure, bis das auf der Oberfläche der Flüssigkeit sich bildende Oel die Eigenschaft des Naphthalins verloren hat, so erhält man, nach Hrn. Laurent, eine Verbindung ( $C^{20}H^{14} + N$ ). Gegen diese Ansicht wirft Hr. Berzelius ein, daß wenn diese Verbindung so zusammengesetzt wäre, das salpetrigsaure Aethyloxyd als ( $C^4H^{10} + N$ ) betrachtet werden müßte. Ich füge hinzu, daß das Parannaphthalin unter denselben Umständen eine stickstofffreie Verbindung giebt, und daß, bei etwas verlängerter Einwirkung der Salpetersäure die Nitronaphthalase in salpetrigsaures Naphthyloxyd übergeht:

$2(C^{10}H^7 + N) = (C^{20}H^{14}O^2 + 2N) \dots \text{1})$   
eben so wie sich das salpetrigsaure Benzin- und Toluinoxydul unter denselben Umständen in Benzin- und Toluinoxyd umwandeln.

Die Nitronaphthalase ( $C^{20}H^{14}O + N$ ) und die Nitronaphthalese ( $C^{20}H^{14}O^2 + 2N$ ) sind also salzartige Verbindungen, die man mit den Namen *salpetrigsaures Naphthyloxydul* und *salpetrigsaures Naphthyloxyd* belegen kann, indem man durch *Naphthyl* das Radical  $C^{20}H^{14}$  des Naphthalins bezeichnet.

1) Die Analyse dieser Verbindung gab 2,90 VWaterstoff. Der Rechnung nach hätte man nur 2,41 erhalten müssen, angenommen, die Verbindung enthalte nur 6 At. VWaterstoff auf 10 At. Kohlenstoff. Aber da  $2,41 : 2,90 :: 6 : 7,22$ , so folgt, daß die empirische Formel nicht  $C^{10}H^6N^2O^4$ , sondern  $2C^{10}H^7N^2O^4 = C^{20}H^{14}N^4O^8$  ist.

31) Die vorstehenden Beispiele haben gezeigt, dass mit Hülfe der Wärme und der Salpeter- oder Untersalpetersäure ein Oxyd eines Radicals in eine höhere Oxydationsstufe übergehen kann. Allein da dies Radical sich unter der entwasserstoffenden Wirkung dieser Säuren bildet, und die Oxyde durch oxydirende Wirkung derselben Agentien entstehen, so ist leicht zu begreifen, dass wenn man die Wirkung noch länger fortsetzte, oder kräftiger machte, das Radical sich zu gleicher Zeit abändern könnte, und Oxyde entstanden, die mehr Sauerstoff als die zuvor gebildeten enthielten.

In der That hat Hr. Laurent beobachtet, dass wenn man das Sieden der sauren Lösung vom salpetrigsauren Naphthyloxyd fortsetzt bis sich ein ölicher Körper abscheidet, eine Verbindung entsteht, welche der französische Chemiker mit dem Namen Nitronaphthaleïse belegt, welcher aber besser der Name *salpetrigsaures Naphthaleïnoxyd* (*azotite naphthaleïsique*) zukommt, in Betracht der Formel ( $C^{8.0}H^{2.4}O^{5.0} + 5N$ ), welche wahrscheinlich ihre Zusammensetzung ausdrückt.

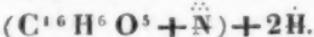
Wenn man das Sieden des Naphthalins mit Salpetersäure vier bis fünf Tage fortsetzt, so verwandelt sich die vorstehende Verbindung in Nitronaphthalise oder in die Verbindung ( $C^{2.0}H^{1.0}O^{3.0} + 3N$ ), welche nach Art der eben angeführten so viele Aequivalente Säure enthält als Aequivalente Sauerstoff in der Base sind. Das neue Salz ist also salpetrigsaures Naphthalisoxyd.

---

32) Die eben betrachteten Verbindungen, statt aus einer Oxybase und Salpetersäure zusammengesetzt zu seyn, enthalten vielmehr als elektro-negativen Bestandtheil das mindest kräftige Oxydationsmittel der drei Sauerstoffsäuren des Stickstoffs, weil die Salpetersäure, als ein kräftigeres Oxydationsmittel, die salpetrige Säure nicht aus ihrer Verbindung treiben kann, ohne nicht das Ra-

dical der Base zu verändern<sup>1)</sup>). Wenn aber diese Veränderung statthat, alsdann wirkt die Salpetersäure mit intensiverer Energie, das neue Radical ist immer stabiler als das frühere (25), es vermag mit dem Sauerstoff eine stabilere Base zu bilden, und von nun an kann das entstehende Oxyd sich mit einer kräftigeren Säure verbinden, wenn auch diese eins der mächtigsten Oxydationsmittel ist.

Auf diese Weise bilden sich, vermöge einer tiefen Umänderung, aus dem *Indigo* mittelst Salpetersäure zwei Säuren, in welchen die Gegenwart von Salpetersäure wahrscheinlich gemacht ist, und in Folge einer gleichen Veränderung, welche Naphthalin durch Wirkung derselben Säure erleidet, entsteht eine Doppelsäure:

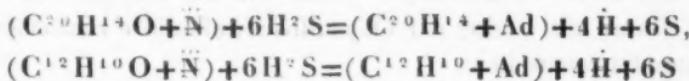


Aus demselben Grunde geschieht es, dass, bei directer Wirkung der Salpetersäure auf den Holzgeist, das Methyloxyd sich unverändert mit dieser Säure verbindet, während die weniger stabile Basis des Alkohols die Salpetersäure auf ein minder kräftiges Oxydationsmittel reducirt, auf die salpetrige Säure (21), die fähig ist, sich mit einem andern nicht zerstörten Theil des Aethyloxyds zu verbinden.

33) Bis hieher zeigt sich keine Schwierigkeit in der Erklärung der Erscheinungen, zu welchen die Salpeter- und Untersalpetersäure im Allgemeinen bei ihrer Reaction auf organische Körper Anlafs geben. Der Grund hievon

1) Gleich den zusammengesetzten Aetherarten lassen sich die Salze dieser Art nicht dem Berthollet'schen Gesetze unterordnen, indem die Salpetersäure, um die salpetrige Säure aus ihrer Verbindung zu treiben, mit einer Energie wirken muss, welche die theilweise oder gänzliche Zersetzung des Radicals nach sich zieht. — Die Entdeckung der Ursache dieser Anomalie ist ohne Widerrede eine der wichtigsten, die man in der organischen Chemie machen könnte.

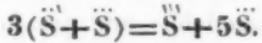
ist, dass wir die Hypothese des Hrn. Berzelius als richtig angenommen haben, nach welcher die Sauerstoffhaltenden organischen Verbindungen aus diesem Metallocide, verbunden mit Radicalen, bestehen. Allein diese Hypothese, weit entfernt davon den Thatsachen zu widersprechen, mit denen die organische Chemie sich in den letzten Jahren bereichert hat, findet vielmehr ihre Bestätigung in der Constitution und den Eigenschaften der Producte aus der Einwirkung mehrerer Oxydationsmittel auf eine grosse Zahl von Kohlenwasserstoffen, in der Constitution der ätherartigen Verbindungen und deren Analoga, in den Oxydationsstufen des Acetys, des Formyls etc., in den Umständen bei Bildung der künstlichen Valeriausäure, in der Analogie der Constitution der Margaryl- und Untermargaryläure, in der des Proteins und der beiden höheren Oxydationsstufen als der dieser regenerirenden Substanz, in der der Oenanthon- und Azoleinsäure, in der des Bittermandelöls und des Schwefelpicroamyls, in der Zusammensetzung, den Eigenschaften und den Umständen bei Bildung des Xanthoxyds und der Harnsäure, in der Analogie der Constitution mehrerer Chloride von zusammengesetzten Radicalen ohne Gehalt an Sauerstoff und der Oxyde derselben Radicale, in der des Indenigen und des Indenoxyds, in den Oxydationsstufen des Isatens etc., in der Wirkung der Schwefelwasserstoffsäure auf die Azotide des Naphthalin- und Benzinoxyduls, woraus:



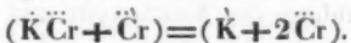
Amidüre der Radicale der Basen dieser Salze erfolgen, Endlich ist es keinem Chemiker unbekannt, dass die Constitution der aus dem Kakodyl entspringenden Verbindungen von dem gefeierten schwedischen Chemiker vorausgesehen wurden, zur Zeit, da man diese Verbindungen ganz anders als jetzt zusammengesetzt betrachtete

und dafs, hiedurch veranlaſt, der berühmte Bunsen das Radical zu isoliren versuchte.

34) Indes könnte diese Hypothese, obwohl sie eine Fülle von Thatsachen für sich hat, dennoch nicht allgemein richtig seyn, da sie von dem in der organischen Chemie angenommenen Satz ausgeht, *dafs jede oxydirte Verbindung der ersten Ordnung das Oxyd eines Radicals sey*, ein Satz, der bei den Verbindungen  $\text{W}_\bullet$ ,  $\text{U}_\bullet$ ,  $\text{Cr}_\bullet$ ,  $(\text{K} \text{ Cr} + \text{Cr})$ ,  $\text{S}_\bullet$ ,  $(\text{S} + \text{S})$  und bei vielen anderen Verbindungen unrichtig ist<sup>1)</sup>. Auch hat Hr. Berzelius, um nicht mit seiner Hypothese in Widerspruch zu kommen, trotz der schönsten Analogien, diese Körper als Verbindungen der zweiten und dritten Ordnung betrachtet. Die Verbindung des Hrn. H. Rose z. B. ist nach dem schwedischen Chemiker zusammengesetzt aus Schwefelsäure und Chloro-Schwefelsäure.



Und Hrn. Peligot's Salz bestände aus:



Was die Säure des Hrn. Pelouze betrifft, so könnte man sie als analog dem schwefelsauren Stickstoffoxyd zusammengesetzt betrachten, aber seitdem ich bewiesen habe, dafs die Schwefelsäure keine Verbindung mit dem Stickstoffoxyd eingeht, und die schweflige Säure die Rolle eines Radicals gegen den Schwefel spielt, ist man genötigt diese Verbindungen gleich wie die Oxynitroschwefelsäure als analog der Oxysulfoschwefelsäure zusammengesetzt anzusehen.

35) Eben so wie die oxydirten Verbindungen dieser Natur sind das Benzamid, Oxamid, Salicylamid, Phtalamid und mehrere analoge oxydirte Verbindungen aus zwei Radicalen zusammengesetzt. Der Sauerstoff kann also zur Bildung zusammengesetzter Radicale beitragen, und diese,

1) Das Zeichen  $\cdot$  bedeutet ein Aequivalent Chlor.

indem sie sich mit Sauerstoff, Chlor, Schwefel etc. verbinden, können Sauerstoffsäuren, Oxy-Chloro-Säuren, Oxy-Sulfo-Säuren, Oxybasen, Oxychlorobasen, Oxysulfobasen bilden, so wie endlich Verbindungen, in welchen der Sauerstoff, das Chlor oder der Schwefel, sowohl als Säuerer wie als Wiederhersteller von Basen functionirt.

Weil aber das Chlor oder der Schwefel sich als elektronegatives Element gegen ein sauerstoffhaltiges Radical verhalten kann, und auch der Sauerstoff dieselbe Rolle gegen dasselbe Radical zu spielen vermag, so folgt, dass nicht immer die ganze Sauerstoffmenge einer organischen Verbindung zur Bildung von Basen und Säuren beitragen wird, in welche weder Chlor, noch Schwefel, noch sonst ein gegen das Radical als elektronegatives Element functionirender Körper eintritt.

Die Hypothese von Berzelius, so wie das Prinzip, aus dem sie abgeleitet ist, kann also zuweilen man gelhaft seyn. Ein sonderbares Verhältniss zwischen zwei Wissenschaften, die sich mit dem Studium von Körpern beschäftigen, welche, ohne von gleicher Natur zu seyn, sich dennoch nach denselben Gesetzen, denselben Prinzipien und oft selbst nach denselben Theorien bilden und umwandeln. Dies ist auch, was der Hypothese des schwedischen Chemikers einen Charakter von Wahrscheinlichkeit giebt, welcher der entgegengesetzten Hypothese abgeht, derjenigen, die annimmt, dass die Untersalpetersäure den Wasserstoff in einem zusammengesetzten Radical ersetzen könne, ohne dass sie zu erweisen vermag, dass diese Säure die Rolle eines einfachen Körpers spiele.

#### Von der Constitution der Untersalpetersäure.

36) Die Eigenschaft der salpetrigen Säure, sich mit Schwefelsäure zu verbinden, vergleichend mit der derselben Säure, mit Salpetersäure Untersalpetersäure zu bilden, und die Zersetzung der letzteren Säuren durch Basen

erwägend, nahm Hr. Berzelius anfänglich an, dass diese Verbindung aus salpetriger Säure und Salpetersäure bestehe.

37) Als aber Hr. Rose glaubte das schwefelsaure Stickstoffoxyd dargestellt zu haben, betrachtete der schwedische Chemiker übereinstimmend mit dem deutschen die Untersalpetersäure als analog jenem zusammengesetzt.

Da diese beiden Ansichten dem Gesetz der vielfachen Proportionen wenig entsprechen, so bleibt zu wissen, ob die Untersalpetersäure eine besondere Oxydationsstufe des Stickstoffs sey oder nicht.

38) Wenn aus Gründen, auf welche die erstere Hypothese sich stützt, die Untersalpetersäure gemäss der Formel  $\text{N} + \text{N}$  zusammengesetzt wäre, so müfste die salpetrige Säure bestehen aus  $2\text{N} + \text{N}$ , wegen der Wirkung, welche ein Ueberschuss von Stickstoffoxyd auf die Salpetersäure ausübt, und wegen der Eigenschaft, welche die aus dieser Wirkung hervorgehende Säure besitzt, sich zu zersetzen in den binären Verbindungen, welche sie gebildet hatten, wenn man sie mit Wasser oder irgend einer Base zusammenbringt. Indess bildet die salpetrige Säure kein Chlor mit Chlorwasserstoffsäure. Sie enthält also keine Salpetersäure, und daraus kann man schliessen, dass die Untersalpetersäure sie ebenfalls nicht enthält.

39) Wäre die Untersalpetersäure nach der Formel  $\text{N} + 2\text{N}$  zusammengesetzt, so müfste, bei Reaction von Chlorwasserstoffsäure auf eine Lösung dieser Säure in concentrirter Schwefelsäure, sich Stickstoffoxyd entwickeln, was aber nicht der Fall ist.

40) Man kann diese Frage anders lösen, wenn man von der Stabilität ausgeht, und dann giebt es zwei Dinge zu erwägen. Die erstere ist die relative Stabilität der Verbindungen  $\text{N}$  und  $\text{N}$ , und die zweite die der Säuren  $\text{H} + \text{N}$  und  $\text{N} + \text{N}$  oder  $\text{N} + 2\text{N}$ .

Die grösere Stabilität von  $\text{N}$  in Bezug auf  $\text{N}$  kann

einer ähnlichen Ursache zugeschrieben werden, als die, welche die relative Stabilität der Verbindungen  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_3$ ,  $\text{N}_4$  bedingt. Sie lässt sich auch der Verwandtschaft von  $\text{N}_2$  zu  $\text{N}_3$  oder  $\text{N}_4$  zuschreiben. Im ersten Fall ist die Untersalpetersäure eine besondere Oxydationsstufe des Stickstoffs, im zweiten ist sie es nicht.

Ist diese Säure gemäß der Formel  $\text{N}_2 + \text{N}$  oder der  $\text{N}_2 + 2\text{N}$  zusammengesetzt, so muss sie stabiler seyn als  $\text{H} + \text{N}$ , weil die erstere sich bilden kann durch Wirkung von Stickstoffoxyd auf die zweite, und weil die Stabilität einer Verbindung von ihrer Verwandtschaft abhängt, oder sie sonst proportional ist der Verwandtschaft der binären Verbindungen, welche diese Verbindungen constituiren<sup>1</sup>). Nun zeigen die vorstehenden Beobachtungen und Betrachtungen, dass die Untersalpetersäure weniger stabil ist als das Salpetersäurehydrat, folglich ist sie keine Verbindung von Salpetersäure mit salpetriger Säure oder Stickstoffoxyd.

---

### VIII. Zur Kenntniß des Aluminiums; von F. Wöhler.

(Aus den Gött. Gelehr. Anzeig. 1845, No. 36.)

Die folgenden Beobachtungen sind nur als Ergänzung dessen zu betrachten, was Prof. Wöhler vor 18 Jahren über dieses merkwürdige Metall angegeben hat<sup>2</sup>). Die Reduction geschah, nach dem früheren Verfahren, aus Chloraluminium durch Kalium. Die jetzt im Han-

1) Vorausgesetzt die Körper befinden sich unter derselben Daseinsbedingung, wie in dem besagten Fall.

2) S. Annalen, Bd. 11 S. 146.

der so wohlfeil vorkommende schwefelsaure Thonerde ist ein vortreffliches Material zu einer einfachen und leichten Darstellung der Thonerde. Man vermischt das Salz mit ungefähr  $\frac{1}{4}$  seines Gewichtes trocknen kohlensauren Natrons, glüht das Gemenge, zieht die Masse mit Wasser aus, wäscht die zurückbleibende Thonerde vollständig aus, vermischt sie mit Kienruss und Stärkekleister zu einer formbaren Masse, bildet daraus Cylinder vom Durchmesser der anzuwendenden Glasröhre, trocknet sie und glüht sie dann in einem bedeckten Tiegel durch. Noch warm werden sie hierauf für die Darstellung des Chloraluminiums in ein geeignetes Glas- oder Porcellan-Rohr gesteckt und bei mäfsiger Glühhitze einem Strom von getrocknetem Chlorgas ausgesetzt.

Wegen der heftigen Feuererscheinung mit der die Reduction des Chloraluminiums verbunden ist, bietet diese Operation stets besondere Schwierigkeiten dar, und lässt sich nur in einem kleineren Maafsstäbe ausführen. Am zweckmäsigsten ist es, Kalium und Chlorid getrennt von einander zu erhitzen, so dass das Kalium eigentlich im Dampf des Chlorids geschmolzen wird. Glasröhren springen dabei unvermeidlich. Der Verf. bediente sich eines 18 Zoll langen und  $\frac{1}{2}$  Zoll weiten Rohrs von Platin, welches an dem einen Ende mittelst eines eingeriebenen Platinstopfes verschliefbar ist. In dieses wurde das Chlorid geschüttet und dann in dessen Nähe ein kahnförmiges Platingefäß eingeschoben, welches das Kalium enthielt. Das Rohr wurde dann zwischen Kohlen allmälig erhitzt, zuletzt bis zum Glühen. Es ist nicht zu zweifeln, dass ein Rohr von Kupfer oder Eisen eben so anwendbar, und eine Verunreinigung durch diese Metalle nicht zu befürchten seyn werde. Uebrigens lässt sich die Reduction ziemlich gut, selbst in einem gewöhnlichen Schmelziegel vornehmen, auf die Art, dass man in denselben einen kleineren stellt, der das Kalium enthält, während man das Chlorid in den Raum zwischen

die

beiden Tiegel schüttet, diese dann gut bedeckt und zwischen Kohlen erhitzt. Es scheint, dass ungefähr gleiche Volumina Kalium und Chlorid das beste Verhältnis sind. Nach dem völligen Erkalten wird das Rohr oder der Tiegel in ein großes Glas voll kaltes Wasser gestellt.

Man erhält das Aluminium in Gestalt eines grauen Metallpulvers. Allein bei genauerer Betrachtung bemerkt man darin schon mit bloßen Augen eine Menge geschmolzener, zinnweißer Metallkugeln, von denen manche zuweilen die GröÙe dicker Stecknadelknöpfe haben. Unter dem Mikroskop, bei etwa 200facher VergröÙerung, sieht man, dass das ganze Pulver aus lauter solchen geschmolzenen Metallkugelchen besteht. Zuweilen erhält man zusammenhängende, schwammige Massen; auch diese bestehen eigentlich aus zusammengesinterten Metallkugelchen. Hieraus geht hervor, dass das Aluminium bei der Temperatur, die im Reductionsmoment entsteht, schmelzbar ist. Weitere Versuche haben gezeigt, dass diese gar nicht so hoch ist, dass das Aluminium sogar schon in der Löthrohrflamme schnelzbar ist. Ein ausgeplattetes Stückchen Aluminium, in eine geschmolzene Perle von Borax oder Phosphorsalz gesteckt, lässt sich darin vorm Löthrohr zu einer Kugel zusammenschmelzen, wiewohl es sich dabei forwährend oxydirt und nach langerem Blasen ganz verschwindet, im Borax wahrscheinlich unter Reduction von Bor, im Phosphorsalz wahrscheinlich unter Reduction von Phosphor oder Bildung von phosphoriger Säure. Denn in letzterem ist die Metallkugel fortwährend mit stets sich erneuernden Gasblasen umgeben, und es sieht nicht so aus, als ob dies von einer Oxydation auf Kosten des Wasserdampfs der Flamme herrühre. Es gelang nicht, pulverförmiges Aluminium bei einer Temperatur, wobei Roheisen schmilzt, in wasserfreiem Borax in einem Tiegel zu einer Masse zusammenzuschmelzen. Es war ganz verschwunden und der Borax in eine schwarzbraune Schlacke verwandelt, gefärbt wahr-

scheinlich durch reducirtes Bor. Indessen wäre es denkbar, daß der Versuch zum Theil auch aus dem Grunde mislängt, weil wahrscheinlich geschmolzenes Aluminium specifisch leichter ist, als geschmolzener Borax, sich daher auf seine Oberfläche begab und hier verbrannte.

Aluminium, in geschmolzenen blanken Kugeln, hat ungefähr die Farbe und den Glanz von Zinn. Es ist vollkommen geschmeidig. Kugeln von Aluminium lassen sich zu den dünnsten Platten aushämmern, ohne im Mindesten an den Rändern zu reissen. Sein specifisches Gewicht, bestimmt mit zwei Kugeln, zusammen 32 Milligrammen schwer, war bei  $+10^{\circ}$  C. = 2,50; bestimmt mit drei ausgehämmerten Kugeln, zusammen 34 Milligrammen schwer, = 2,67. Bei der Kleinheit des angewandten absoluten Gewichts können diese Zahlen natürlicherweise nur als Annäherungen zum wahren specifischen Gewicht betrachtet werden<sup>1)</sup>. Es ist durchaus unmagnetisch. An der Luft bleibt es blank. Bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt es das Wasser nicht; aber schon bei  $100^{\circ}$  entwickelt es auch in diesem compacten Zustande in Wasser langsam Wasserstoffgas, und schon in einer verdünnten Kalilösung löst es sich unter lebhafter Wasserzersetzung vollständig auf. In kaustischem Ammoniak geschieht dies weniger rasch, und die meiste Thonerde bleibt in der Form des angewandten Metallstückchens ungelöst und durchsichtig zurück.

Ein blankes Stückchen Aluminium kann man in Sauerstoffgas bis zum anfangenden Schmelzen erhitzen, ohne daß es sich mehr als nur oberflächlich oxydirt. Erhitzt man es aber vorm Löthrohr rasch bis zum starken Glühen, so verbrennt es mit blendend weißem Feuer, ganz ähnlich wie Zinn. Die Thonerde, die bei dieser Verbrennung entsteht, schmilzt dabei und schließt zuweilen

1) Nach einer Wägung, vorgenommen mit zwei, zusammen 84 Milligrammen schweren Kugeln, ist das specifische Gewicht des Magnesiums = 1,87.

blanke Kugelchen von Aluminium ein, die der Verbrennung entgangen sind.

Das Verhalten dieses Metalles zu den aufgelösten Salzen anderer, leicht reducirbarer Metalle ist sehr auffallend. Blankes Aluminium reducirt kein Blei und kein Silber aus den Auflösungen von salpetersaurem Bleioxyd und Silberoxyd, selbst wenn diese sauer sind. Legt man es aber in eine Auflösung von Bleioxyd in Kali, so beginnt sogleich die Bildung des schönsten Bleibaums. Eben so reducirt es das Zinn in glänzenden Nadeln aus einer Lösung von Zinnoxyd in Kali und das Silber aus einer ammoniakalischen Silberlösung, dieses jedoch nicht als krystallinische Vegetation, sondern als compacte, auswendig aber krystallinische Masse, die sich nach einiger Zeit als blanke Platte von dem noch übrigen Aluminiumstück abnehmen lässt. In einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd jedoch fängt es bald an sich zu verkupfern, und bedeckt sich nach und nach mit einer compacten Kupfermasse. Behält man es in einer Blei- oder einer Silberlösung mit Zink, so beginnt sogleich auch auf dem Aluminium die Reduction dieser Metalle, wiewohl sie nicht fortfährt, wenn der Contact mit dem Zink aufhört.

**IX.** *Ueber ein Mittel zur Messung äusserst kurzer Zeiträume, wie die Dauer des Stosses elastischer Körper, der Auslösung von Springfedern, der Entzündung von Schießpulver u. s. w., und über ein neues Mittel, die Intensität elektrischer Ströme, permanenter wie instantaner, zu messen; von Hrn. Pouillet.*

(*Compt. rend. X. XIX p. 1384.*)

**M**an hat über die Schnelligkeit, mit welcher elektrische und magnetische Wirkungen vor sich gehen, interessante Untersuchungen angestellt: allein man hat im Allgemeinen nicht unterschieden, was den Imponderabilien selbst angehört, und was der wägbaren Substanz, der sie Bewegung einprägen. Diese Unterscheidung ist jedoch um so nöthiger, als die eigene Wirkung der Imponderabilien auf einander primitiv und direct ist, und mit einer erstaunlichen Geschwindigkeit geschieht, während die Wirkung, welche sie auf die wägbaren Körper ausüben, secundär und indirect ist, und, vermöge der Natur der Sache, sich nur durch Bewegungen von unvergleichlich geringerer Geschwindigkeit äussern kann.

Wenn so z. B. eine Magnetnadel unter dem Einfluss des Erdmagnetismus in Ruhe ist, und man sieht sie abweichen durch eine fremde Ursache, z. B. eine elektrische Entladung, einen Blitzschlag oder ein Nordlicht, so muss man wohl unterscheiden den raschen Moment, wo die magnetischen Fluida afficit werden, von dem tragen Moment, da wir mit den Augen eine merkliche Bewegung an der wägbaren Stahlmasse der Nadel wahrnehmen können. Es könnte wohl seyn, dass zwischen diesen beiden Momenten eine Zeit verflösse, die tausend oder zehntausend Mal so groß wäre wie die kurze, wäh-

rend welcher die eigene Wirkung der Fluida stattfindet. Die Erscheinungen, die unter diesen Umständen auf einander folgen, können einigermaßen verglichen werden mit denen beim ballistischen Pendel, wo das Geschoß, als von relativ kleiner Masse, eine sehr große Geschwindigkeit besitzt. Alsdann kann das Pendel so eingerichtet seyn, daß seine Bewegung, in Bezug auf die kurze Dauer des Stosses, erst nach einer beträchtlichen Zeit recht wahrnehmbar wird. Auch hat man nicht versucht, durch das Pendel die Zeit, während das Geschoß wirkt, zu ermitteln, obwohl hier die Wirkung zwischen zwei wägbaren Körpern vor sich geht, die, als Massen von endlicher und unter sich vergleichbarer Größe, ohne Zweifel eine sehr große Dauer hat in Bezug auf die Dauer der Wirkung, welche die elektrischen Flüssigkeiten direct auf einander oder indirect auf die wägbare Substanz ausüben.

Was man mittelst des ballistischen Pendels bestimmen kann, ist die Geschwindigkeit des Geschoßes, sobald man dessen Masse kennt, so wie die Beschaffenheit des Pendels und die Amplitude der Ablenkung, die es durch den Stoß erfahren hat. Man hat dann vier Größen, die durch einfache, aus den Gesetzen der Mechanik hervorgehende Relationen verknüpft sind, und wenn man drei dieser Größen kennt, kann die vierte mit mehr oder weniger Genauigkeit bestimmt werden.

Sicher ist die Analogie zwischen dem ballistischen Pendel und der Magnetröhrchen sehr unvollkommen, da die auf jenes und diese wirkende Kräfte ganz verschiedener Natur sind; allein sie ist nicht ohne Nutzen, um einzusehen, welchen Vortheil man aus der Magnetröhrchen für eine Menge von Untersuchungen ziehen kann, auf welche sie bis jetzt noch nicht angewandt ist.

In der That begreift man, daß, wenn eine Magnetröhrchen in Ruhe ist, und ein elektrischer Strom beginnt während einer sehr kurzen Zeit, z. B. während 0,1, oder 0,01 oder 0,001 Secunde lebhaft auf sie zu wirken, aus

diesem einzigen und fast plötzlichen Impuls eine langsame und regelmäfsige Bewegung von bestimmter und vollkommen wahrnehmbarer Amplitude erfolgen könne. Diese Ablenkungsbewegung wird zwar in ihrer Ursache von der des ballistischen Pendels verschieden, aber in ihren Wirkungen sehr analog seyn, denn sie wird, wie diese, in mehr oder weniger rasche Schwingungen übergehen. Im letzteren Fall hängt die anfängliche Ablenkung von der Beschaffenheit des Pendels ab, d. h. von seiner Masse, seiner Länge, seinem Trägheitsmoment etc., dann von der Geschwindigkeit und Masse des Geschosses; und die Schwingungen, die eine Folge derselben sind und durch die Wirkung der Schwerkraft erzeugt werden, hängen ihrerseits von diesem ersten Impulse ab. Bei der Magnetnadel hängt der erste Ausschlag auch von der Beschaffenheit der Nadel ab, d. h. von ihrer wägbaren Masse, ihrer Länge, ihrem Trägheitsmoment, von der Menge und Vertheilung ihres freien Magnetismus, ferner auch von der Intensität des elektrischen Stroms und der Zeit, während welcher er seine Wirkung ausübt; die Oscillationen endlich, die daraus erfolgen und von der erdmagnetischen Kraft erzeugt werden, hängen wieder von diesem ersten Impulse ab. Mithin sind Masse und Geschwindigkeit des Geschosse hier ersetzt durch die Intensität des Stroms und die Zeit seiner Wirkung, so wie die Dauer seiner Wirkung aus seiner Intensität abgeleitet werden kann, sobald die relativen Zustände der Nadel vollständig bekannt sind.

Wenn demnach ein elektrischer Strom während einer sehr kurzen Zeit, z. B. während 0,001 oder 0,0001 Secunde, auf eine regelmäfsige und mit sich identische Weise wirken, und zugleich, durch diese so rasche Wirkung, einem passlichen Magnetstrom einen ersten Impuls, einen etwas langsamen Ausschlag von einer etwas ausgedehnten Amplitude einprägen kann, so wird nichts leichter seyn als Zwischenzeiten mit Genauigkeit zu be-

stimmen, die nach Tausend- oder Zehntausendtheile der Secunde zählen. Um solche Messungen mittelst der Magnetnadel auszuführen, kommt demnach Alles auf zwei wesentliche Fragen zurück: Welche Zeitgränze hat ein Strom zur Durchlaufung einer gegebenen Kette nöthig? und welche Gränze hat die Weite der Schwingungen, die er dem empfindlichsten magnetischen System einprägen kann?

Die erstere Aufgabe ist in einer von mir im Jahr 1837 der Academie überreichten Abhandlung, über die Gesetze der Intensität elektrischer Ströme, bereits untersucht. Ich habe nachgewiesen, dass der Strom eine Kette von mehren tausend Metern Länge innerhalb eines Zeitraums von noch nicht  $\tau_0^{1/5\pi}$  Secunde durchläuft, und innerhalb dieses so raschen Augenblicks war es nicht bloß ein Theil der Elektricität, die sich in der Kette äuferte, sondern der gesammte Strom ging mit seiner vollen Intensität durch. Ich weiß nicht, dass seitdem diese Art von Untersuchungen weiter getrieben worden wären. Ich werde demnach dies Resultat als Gränze des Bewiesenen ansehen, nicht als Gränze des Möglichen; vielmehr bin ich geneigt zu glauben, dass die Elektricität in einer kürzeren Zeit eine noch bedeutend ausgedehntere Kette durchlaufen kann. Es würde interessant seyn dergleichen Versuche mit Ketten von 3- bis 400000 Metern, wie man sie zu elektrischen Telegraphen gebraucht, anzustellen. Bei solchen Längen würde man die Gränze der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Elektricität mit viel gröfserer Leichtigkeit finden, und auch ermitteln, ob diese Gränze von der absoluten Länge der Kette oder dem Grade ihrer Leistungsfähigkeit abhänge.

Die zweite Aufgabe ist nicht durch die erstere gelöst. Daraus, dass ein Strom gänzlich innerhalb  $\tau_0^{1/5\pi}$  Secunde durchgeht, und vermöge seiner Wiederkehr in kurzen Intervallen die Magnetnadel der Intensitätsbussole in Gleichgewicht erhält, folgt keineswegs, dass eine ein-

zige dieser Actionen der Nadel eine merkliche und beobachtbare Ablenkung einprägen müsse. Man muss daher einen dieser Stöße isoliren, um dessen Effect kennen zu lernen. Das ist mir folgendermassen gelungen.

Auf eine Glasscheibe von 84 Centim. Durchmesser ist ein Streifen Zinnfolie von einem Millimeter Breite geklebt, so das er sich als Radius vom Umfang zum Mittelpunkt erstreckt; hier steht er in Verbindung mit einem kreisrunden, breiteren Streifen, welcher die Rotationsaxe umgibt. Gesetzt nun, die Scheibe drehe sich ein Mal in der Secunde, und die Enden einer elektrischen Kette drücken mittelst einer Feder, das eine in fortwährender Berührung auf den centralen Streifen, das andere auf die Glasscheibe nahe am Umfang. Im Moment, da der millimeterbreite Streifen unter letzteres tritt, findet Schließung der Kette statt, und die Dauer des Stroms wird genau gleich seyn der Durchgangsdauer des Streifens, d. h. gleich  $\frac{1}{2250}$  Secunde, wenn man nahe am Umfang berührt,  $\frac{1}{1250}$  Secunde, wenn es in der Hälfte des Radius geschieht u. s. w.

Macht die Scheibe zwei, drei, vier Umgänge in der Secunde, so erhält man Durchgänge von zwei, drei, vier Mal geringerer Dauer.

Als ich nun den Versuch machte, fand ich, dass eine gewöhnliche Daniell'sche Batterie von sechs Elementen, in die etwa 40 Meter Kupferdraht von 1 Millimeter eingeschaltet waren, einen so starken Strom gab, dass die von ihm während  $\frac{1}{5000}$  Secunde ausgeübte Wirkung die Nadel eines wenig empfindlichen Galvanometers um  $12^{\circ}$  ablenkte. Die Nadel gebrauchte zur Durchlaufung dieses Bogens etwa 10 Secunden; also war die rasche Wirkung zwischen den elektrischen und magnetischen Fluidis, die während  $\frac{1}{5000}$  Secunde geschah, hier in eine 50000 Mal langsamere Bewegung verwandelt worden, sobald sie in die wägbare Substanz der Nadel überging.

Das Galvanometer des Hrn. Melloni besitzt eine gegenwärtig allen Physikern bekannte Empfindlichkeit; sie ist verschieden nach den Instrumenten, kann indes als Vergleichspunkt dienen, sobald es sich nur darum handelt, eine angenäherte Idee von den elektrischen Wirkungen zu geben. Eins dieser Instrumente gab  $15^{\circ}$  Ablenkung, als man den Strom eines einzigen Daniell'schen Elements, in welches ungefähr 20 Meter Kupferdraht von 1 Millimeter Dicke eingeschaltet war, während  $\frac{1}{5000}$  Secunde auf dasselbe wirken ließ. Mit diesem Instrument kann man also ohne Mühe ein Zehntausendstel einer Secunde wahrnehmen.

Begreiflich hat man hier zu bestimmen, nach welchen Gesetzen die Ausschlagsweite in demselben Instrument mit der Stromstärke und der Berührungsduauer variire; diese Gesetze lassen sich aus verschiedenen theoretischen Betrachtungen herleiten; jedoch ist es nötig sie durch genaue Versuche zu prüfen. Unterdeß habe ich mich begnügt, das von mir angewandte Instrument empirisch zu graduiren, d. h. eine Tafel zu entwerfen, die die Ausschläge desselben unter Einfluß eines bekannten Stroms von bestimmter Dauer angibt. Ist diese Graduirung einmal gemacht, so wird das Galvanometer gleichsam ein ballistisches Pendel, welches die Zeit angibt, während der derselbe Strom seine Wirkung ausübt.

Unter den Anwendungen, die ich bisher habe machen können, will ich nur eine anführen: die in Betreff der Geschwindigkeit der Entzündung des Schießpulvers.

Der Versuch wird folgendermaßen eingerichtet. Von den beiden Enden einer Kette, in welcher ein Galvanometer und ein Daniell'sches Element enthalten, ist das eine an der auf die Pfanne gesteckten Zündkapsel, und das andere an dem Hahn befestigt, beide wohl isolirt vom Lauf; ein Theil des Schließdrahts geht in einiger Entfernung vor dem Lauf des Geschützes vorüber, so daß er von der Kugel, im Moment ihres Herausfliegens,

zerrissen wird. Dies ist der ganze Apparat. Schieft man ab, so erfolgt ein Strom, von der Zeit an, wo der Hahn auf die Kapsel schlägt, bis zu der, wo die Kugel den Draht zerreißt. Bei verschiedenen Versuchen mit derselben Pulverladung sind die Ausschläge vollkommen übereinstimmend. Die Beobachtungen machen sich mit größter Leichtigkeit und mit der angewandten Ladung sind die äußersten Werthe  $\frac{1}{10}$  bis  $\frac{1}{30}$  Secunde für die Zeit, die zwischen dem Aufschlagen des Hahns und dem Zerreissen des Drahts durch die Kugel verstreicht.

Verändert man die Ladung, indem man Pulver von verschiedener Beschaffenheit und Geschütze mit gewöhnlichem oder gezogenem Laufe nimmt, so wird man leicht in allen Fällen die erwähnte Zeit bestimmen können.

Um dasselbe Princip auf die Untersuchung der Geschwindigkeit eines Geschoßes in verschiedenen Punkten seiner Bahn anzuwenden, brauchte man nur in dieser Bahn ein System von Seidenfäden und weiterhin ein System von Leitdrähten anzubringen, so daß, wenn das Geschoß den Seidenfaden zerreißt, dasselbe die Kette schließt, und wenn es den Leitdraht zerreißt, dieselbe öffnet; der beobachtete Ausschlag wird die Zeit zwischen beiden Momenten angeben. Nur die nötige Zeit zum Abspinnen der Feder, welche im Moment des Zerreißens der Seidenfäden die Kette schließt, ist noch in Rechnung zu nehmen. Diese Zeit bestimmt sich aber sehr leicht, wie man auch die Zeit des Stosses elastischer Körper bestimmen kann. Dieselbe ist sehr kurz. Bei Versuchen, die ich anstellte, schwankte sie zwischen  $\frac{1}{500}$  oder  $\frac{1}{100}$  Secunde.

Das Princip, von dem ich hier eine Idee gegeben, um die Physiker darauf aufmerksam zu machen, ist nicht bloß zur Messung der Dauer der schnellsten mechanischen Wirkungen geeignet, sondern kann, ich hoffe, als Mittel zur Messung der Intensität elektrischer Ströme selbst von großem Nutzen seyn, vor allem bei den so

genannten *instantanen* Strömen, d. h. denen, die durch gemeine Elektricität und durch Induction erzeugt werden.

Die genaue Graduirung des Galvanometers erfordert sehr gleichförmige Rotationsgeschwindigkeiten. Ohne Zweifel kann man diese Gleichförmigkeit durch ein Uhrwerk erreichen; allein ich bin zu glauben geneigt, daß man sie leichter mittelst einer zweckmäßig eingerichteten elektromagnetischen Maschine erlangen wird, und das ist vielleicht der unmittelbarste Dienst, den man von diesen Maschinen erwarten darf<sup>1)</sup>.

**IX. Ueber einen Apparat zur Messung der Geschwindigkeit eines Geschosses in verschiedenen Punkten seiner Bahn;**

*von Hrn. L. Breguet.*

(*Compt. rend. T. XX p. 157.*)

**D**er Aufsatz, den neulich Hr. Pouillet in der Academie über die Anwendung der Elektricität als Mittel

1) Veranlaßt durch Hrn. Pouillet's Aufsatz hat kurz hernach Herr Baudrimont eine rotirende Scheibe oder Welle mit darauf tupfendem Stifte als directes Mittel zur Messung kleiner Zeittheile vorgeschlagen (*Compt. rend. T. XIX p. 1454*); allein dieser Vorschlag ist nicht neu, schon von Dupré bei seiner Fallmaschine angewandt (*Annal. Bd. 58 S. 466*), und, wie Hr. Poncelet berichtet, noch früher, nämlich 1830, von Hrn. Morin bei seinen Versuchen über die Reibung benutzt (*Compt. rend. T. XX p. 2*). Im Grunde kommt auch das Mittel, dessen sich im vorigen Jahrhundert der Ritter d'Arcy, und in neuerer Zeit (1829) Hr. Plateau (*Annalen, Bd. 20 S. 304*) zur Messung der Dauer von Lichteindrücken bedienten, auf dasselbe Prinzip zurück. — Bei dieser Gelegenheit erlaube ich mir noch zu bemerken, daß ein dem Pouillet'schen sehr analoges Verfahren hier bereits im vorigen Sommer vom Hrn. Hauptm. Hartmann zur Messung der Geschwindigkeit von Geschossen angewandt worden ist.

zur Bestimmung äusserst kurzer Zeiten gelesen, setzt mich in die Nothwendigkeit eine Notiz zu veröffentlichen, betreffend ein Instrument zu ähnlichem Zweck, welches ich, gemeinschaftlich mit Hrn. Konstantinoff, einem sehr ausgezeichneten Artillerie-Officier, für die russische Regierung angefertigt habe.

Hr. Konstantinoff kam von England. Als er mich sprach, hatte er bereits die Idee eines Instruments zum Messen der Geschwindigkeit eines Geschosses, sowohl zu Anfange als in verschiedenen Punkten seiner Bahn. Er hatte Hrn. Wheatstone's Bekanntschaft gemacht, mit ihm sich mehrmals über diesen Gegenstand unterhalten, und bei demselben einen Apparat gesehen, mittelst dessen, durch Unterbrechung und Wiederherstellung elektrischer Ströme, die Entzündungszeit von Schießpulver mit grosser Genauigkeit gemessen werden konnte. Hr. Konstantinoff glaubte indes durch eine andere Einrichtung eine noch grössere Genauigkeit erreichen und noch viel kürzere Zeiten messen zu können. Er befragte mich über dieses Project, und, da wir die Lösung der gesteckten Aufgabe für möglich hielten, begannen wir im März 1843 gemeinschaftlich die Arbeit.

Die Aufgabe war die: ein Instrument herzustellen, welches von einem mehr oder weniger von seinem Aufstellungsorte entfernten Vorgang, dreissig oder vierzig Mal nach einander innerhalb sehr kurzer Zeiträume, Anzeige machen und festhalten könnte. Wir verfielen natürlich darauf, hiezu Elektricität anzuwenden.

Zu diesem physischen Theil kam noch der mechanische, welcher etwas complicirt seyn könnte, es jedoch nicht so sehr war, als es die gesuchte Lösung vermuten lassen möchte.

Besondere Gründe haben mich verhindert diese Maschine bekannt zu machen; da aber dem jetzt nichts mehr entgegensteht, so will ich versuchen eine so richtige Idee von derselben zu geben, als ohne Figuren möglich ist.

Die HH. Arago, Regnault und Morin haben übrigens dieselbe gesehen, und nöthigenfalls würde deren Autorität bestätigen, was ich angebe. Vorzüglich hat Hr. Regnault fast allen Probeversuchen, durch welche die Principien des Instruments geprüft wurden, beigewohnt, und sie gleichsam durch alle ihre Phasen hin verfolgt.

Wir dachten, einen Apparat mit umlaufender Scheibe, ähnlich dem des Hrn. Morin, anzuwenden, und da wir mehrer successiven, von einander getrennten Angaben bedurften, so vermeinten wir den Stift verschiebbar zu machen, ab und zu dem Mittelpunkt bei jeder neuen Angabe; allein dieses Mittel schien uns ungenügend, in sofern die Marken am Mittelpunkt nicht innerhalb derselben Fehlergränzen lägen wie die am Umfang; denn je kleiner der Radius des vom Stift beschriebenen Bogens ist, desto gröfser die Möglichkeit eines Fehlers.

Wir haben darauf die Anzeigen unter einerlei Umstände versetzt, indem wir einen Cylinder anfertigten, von solcher Länge, daß 40 bis 50 gesonderte Beobachtungen gemacht werden konnten, alle bei einem und demselben Radius. Im Juni 1843 begannen wir unsere Maschine, vollendeten sie aber erst am 29. Mai 1844.

Ihre Einrichtung ist folgende. Sie ruht auf einem gußeisernen Gestelle, und besteht aus sechs Theilen.

1) Einem System von gezähnten Rädern, beweglich durch eine Schnur, die um einen Cylinder läuft, und an welcher das bewegende Gewicht hängt.

2) Einem Cylinder von 1 Meter Umfang und 0<sup>m</sup>,36 Länge, getheilt auf seiner Oberfläche in 1000 Theile, die demnach Millimeter sind. Um die Reibung auf den Zapfen zu vermindern, wird er durch ein System von Steinen (*galets*) getragen. Auf seiner Axe ist ein Getriebe, in welches das erwähnte Räderwerk greift; an einem Ende sitzt ein Windfang mit vier Flügeln, und am andern eine Scheibe von gleichem Durchmesser mit dem Cylinder.

3) Einem kleinen Schienenweg, parallel der Axe des

Cylinders; die beiden Metallschienen, die diesen Weg bilden, sind durch Elfenbein von einander isolirt.

4) Einem kleinen Wagen mit drei kupfernen Rädern, die auf den Schienen laufen; er trägt drei Elektromagnete und zwei Stifte, die von einander unabhängig sind, aber jeder von einem dieser Magnete abhängen. Der dritte Elektromagnet befindet sich unter dem Wagen, und dient dazu, letzteren festzuhalten, bis man will, daß er fortgehe.

5) Einer Ankerhemmung, deren gusseiserne Arme zwischen zwei Elektromagneten oscilliren, und bald rechts, bald links gezogen werden, sobald ein Strom um den rechts oder links befindlichen Magneten läuft. Vermöge dieses Hin- und -Her entweicht jedesmal ein Zahn des Rades, auf dessen Axe eine kleine Winde mit einem Seidenfaden, der an dem, von einem Gewichte gezogenen Wagen sitzt. Der Uebergang des Stroms von einem Elektromagnet zum andern geschieht bei jeder halben Drehung des Cylinders mittelst eines unter dessen Axe gestellten Commutators. Auf diese Weise rückt der Wagen bei jeder halben Drehung vor, und zwar mit einer Geschwindigkeit, die der des Cylinders proportional ist.

6) Endlich einer besonderen Vorrichtung, um, unabhängig von jedem chronometrischen Apparat, sich der Gleichförmigkeit der Bewegung zu versichern und die Fehlergränze der Endresultate zu bestimmen.

Der chronometrische Apparat beruht also auf dem Princip, dessen sich Hr. Morin zu seinen drehenden Scheiben bediente, mit dem Unterschiede jedoch, daß die Scheibe durch einen Cylinder ersetzt ist, und daß der Windsang Flügel trägt, die Theile von Spiralen sind, deren Tangente  $45^{\circ}$  gegen den Radiusvector neigt, was uns, um rascher die gleichförmige Bewegung zu erhalten, das Beste zu seyn schien, weil solcher Gestalt die Luft einen gröfseren Widerstand darbietet als bei ebenen Flü-

geln. Die Lage der Schnur, welche das bewegende Gewicht trägt, wird constant erhalten, indem sie über eine Rolle geht, die sich auf einer starken Leiste verschiebt; in dem Maasse wie sie sich abwickelt, wird sie auf zwei konische Rollen aufgewickelt; sie kann von zwei oder sechs Fäden seyn. Endlich ist der Apparat, obwohl stark gebaut, doch mit all der Sorgfalt ausgeführt, die wir auf unsere feinsten Arbeiten verwenden.

Wir haben mehre solcher kleinen Mechanismen construirt, neben einander, doch von einander getrennt, und jeden in eine kleine numerirte Büchse eingeschlossen; sie dienen dazu, die Kette für ein Gitter (*cible*) zu schliessen, wenn das vordere durchschossen ist. Diese Büchsen enthielten ein elfenbeinernes Sperrrad mit einem metallenen Zahn; auf seiner Axe war eine Palette von Eisen, die einen in die Zähne des Rades greifenden Schnepper hatte. Ein anderer, von diesem unabhängiger Schnepper, ein Sperrschnepper, schloß die Volta'sche Kette, so wie er mit dem metallenen Zahn in Berührung kam.

Vor der Palette war ein Elektromagnet, welcher sie anzog, so wie ihn der Strom umkreiste, und welcher sie losließt, so wie ein Draht im Gitter durchschossen war. Bei dieser Bewegung rückte das Elfenbeinrad vor, und näherte den Metallzahn dem Sperrschnepper.

Nachdem von der Ladung ab eine Reihe von Abständen bestimmt worden, wurde ein Leiter vor der Kugel vorübergeführt, ein anderer vor die Mündung der Kanone, und an den übrigen Punkten wurden Gitter aufgestellt, deren Gröfse mit den Abständen zunahm.

Die Gitter (*cibles*) sind grofse Rähme, dessen Fläche der Leitdraht der Elektricität in allen Richtungen durchläuft, so dass er ein Netz darbietet, dessen Maschen kleiner sind, als der Durchmesser des Geschosses, um sicher zu seyn, dass der Draht irgendwo zerrissen worden, wenn jenes durch das Netz gegangen ist. Der Strom, welcher in einem Gitter und zugleich um den

Elektromagnet eines der Stifte circulirt, unterhält, durch die Magnetisirung, diesen entfernt vom Cylinder, woraus erhellt, dass, da im Moment der Durchschiebung des Gitters der Strom unterbrochen wird, der Stift niedersinkt und ein Zeichen auf dem Cylinder macht. Das Geschoß, seine Bahn verfolgend, durchfliegt nun ein anderes Gitter, welches, da es mit dem zweiten Stift verknüpft ist, diesen ebenfalls fallen und auf dem Cylinder eine Marke machen lässt. Aus dem Abstande zwischen diesen beiden Marken und der bekannten Umlaufgeschwindigkeit des Cylinders lässt sich dann berechnen, mit welcher Geschwindigkeit das Geschoß sich von einem Gitter zum andern bewegt.

Man kann für jedes Gitter einen Strom und einen Stift anwenden; allein es ist einfacher für jede beliebige Zahl von Gittern nicht mehr als zwei Ströme zu gebrauchen, und dazu dienen die vorhin erwähnten kleinen Büchsen auf folgende Weise.

Man stellt zwischen je zwei Gitter, vom zweiten ab, eine dieser Büchsen; hiedurch wird, so wie das zweite Gitter durchschossen ist, der Strom für das dritte hergestellt, und der erste Stift hebt sich; ist das dritte Gitter durchschossen, so hebt sich der zweite Stift, der erste fällt, und der Strom durchläuft das dritte Gitter. Dieser Vorgang wiederholt sich bis zum letzten.

Da jeder der beiden Stifte seinen eigenen Strom hat, und sie folglich unabhängig von einander sind, so kann man unendlich kleine Räume messen, was nicht möglich wäre mit einem einzigen Stift und einem einzigen Strom, den man unterbräche und wieder herstellte.

Wir haben gesehen, dass der Umfang des Cylinders ein Meter beträgt, und in 1000 Theile getheilt ist. Jedes Millimeter repräsentirt  $\frac{1}{1000}$  Secunde, wenn er einen Umlauf in der Secunde macht,  $\frac{1}{2000}$  wenn er deren zwei macht,  $\frac{1}{3000}$  wenn er drei macht u. s. w.

Gegen den Umfang des Cylinders und den der Scheibe  
die,

die, wie man weißt, isolirt ist, drücken Federn. Auf jeden dieser Umfänge ist ein Bogen von Elfenbein, um eine Unterbrechung der elektrischen Ströme zu bewirken, welche man durch die Elektromagnete der Stifte gehen läßt. Diese Einrichtung ist bestimmt zur Verifikation der Gleichförmigkeit der Bewegung und der Messung der Zeit, welche die Stifte zum Fallen auf den Cylinder gebrauchen. Letztere Gröfse oder wenigstens die Fehlergränzen, zwischen denen sie schwankt, mußt man nothwendig kennen, um an der Messung der Zahl von Abtheilungen zwischen zwei benachbarten Marken der Stifte, welche die Geschwindigkeit des vom Geschosse durchlaufenen Raumes geben soll, die nöthigen Berichtigungen zu machen.

Man sieht also, daß bei jedem Umgang oder jedesmal, wenn das Elfenbeinstück unter die Feder tritt, der Strom unterbrochen wird, der Stift niedersinkt, dann am Ende des isolirenden Bogens sich wieder hebt, um beim folgenden Umgang abermals zu fallen.

Wenn man nun sorgfältig beobachtet, auf welchen Theilstrich des Cylinders der Stift niedersinkt, wenn der Cylinder in Ruhe ist, und dann, auf welchen er fällt, wenn derselbe sich bewegt, so hat man, da die Rotationsgeschwindigkeit des Cylinders bekannt ist, leicht das Maaf der Zeit, welche der Styl gebraucht, um während des oben gemessenen Bogens zu fallen. Macht z. B. der Cylinder dritthalb Umgänge in der Secunde, und ist der gemessene Bogen 30 Millimeter, so gebraucht der Stift zum Fallen auf den Cylinder  $\frac{30}{2\pi/60} = 0,012$  Secunde.

Um zu beobachten, ob die Bewegung gleichförmig sey, läßt man den Cylinder sich drehen, und wenn man glaubt, es geschehe recht gleichmäßig, schließt man die Kette. Alsdann ist der Vorgang folgender.

Der Wagen, welcher die Elektromagnete und die Stifte trägt, setzt sich in Bewegung, und bei jedem Um-

gang machen die Stifte ihr Zeichen auf dem Cylinder in horizontaler Richtung, allein an verschiedenen Stellen.

Ist man am Ende des Cylinders angelangt und untersucht die Angaben, so muss man, falls die Bewegung gleichförmig ist, alle Marken auf derselben Richtlinie finden, dagegen auf einer Schneckenlinie, wenn sie beschleunigt oder verzögert ist, und auf einer Schlangelinie, wenn sie ungleich ist. Man hat solchergestalt einen wahrhaft chronometrischen Apparat, der sich selbst verificirt.

Wir beobachteten die Bewegung bei Geschwindigkeiten von dritthehalb bis drei Umgängen in der Secunde, und, als wir den Stift fallen ließen, fanden wir alle Zeichen auf einer und derselben Richtlinie; zuweilen ergaben sich Unterschiede von 1 Millimeter, was für diesen Augenblick in der Bewegung eine Variation von  $\frac{1}{7300}$   
 $= 0,0004$  Secunde anzeigt.

Um den Moment abzupassen, da die Geschwindigkeit gleichförmig geworden, beobachteten wir die Umgänge der Axe unmittelbar vor dem Cylinder mit einem Zähler; allein um dieser mehr oder weniger langweiligen Operation überhoben zu seyn, hatte ich die Idee, einen Commutator auf der Axe anzubringen, und einen Zähler (dessen Zeiger Punkte auf das Zifferblatt machte) mit einem System von Elektromagneten zu verknüpfen.

Bei jedem Umgang der Axe schloß der Commutator einen elektrischen Strom, der durch Umkreisung von Elektromagneten eine lebhafte Anziehung bewirkte, und das Ende eines Hebels auf den Knopf des Zählers drückte. Die auf das Zifferblatt gemachten Punkte zeigten eine grosse Regelmässigkeit.

Dieſes letztere Instrument könnte, wie uns scheint, mit Vortheil in Fabriken angewandt werden; denn mittelst Leiter, die vom Zimmer des Directors ausgingen und mit dem Regulator oder dem Cylinder einer Dampfmaschine verbunden wären, könnte man zu jeder Tages-

zeit und ohne Störung die Geschwindigkeit des einen oder anderen erfahren. Zu gröfserer Bequemlichkeit könnte man die Säule durch elektro-magnetische Ströme ersetzen.

Auch könnte dies Instrument bei Beobachtungen über die Geschwindigkeit von Wasserrädern nützlich seyn.

## XI. Ueber die Liquefaction und Solidification der Gase; von Hrn. M. Faraday.

(*Ann. de chimie et de phys. S. III T. XIII p. 20.* Ein Schreiben an Hrn. Dumas.)

Ich danke Ihnen für das Interesse, welches Sie an meinen Versuchen nehmen. Obwohl sie mich seit sechs Monaten beschäftigen, sind sie doch bald erzählt. Sie erinnern sich der Versuche des Hrn. Aimé<sup>1)</sup>), welcher verschiedene Gase in die Tiefe des Meeres versenkte, und somit einem großen Druck aussetzte. Die Resultate konnten nicht im Zustande der Compression beobachtet werden, und wurden überdies bei gewöhnlicher Temperatur beobachtet. Sie entsinnen sich auch der Versuche von Hrn. Cagniard-Latour mit dem Aether, durch welche er beweist, dass die Flüssigkeiten sich bei einer gewissen Temperatur ohne Volumsänderung in Dampf verwandeln.

Wenn der Punkt der Flüssigwerdung, wie es zu seyn scheint, der möglich niedrigste ist bei den flüchtigsten und leichtesten der als Gas existirenden Körper, so giebt es wenig oder keine Hoffnung Substanzen, wie Wasserstoff, Sauerstoff oder Stickstoff bei irgend einem Druck zu liqueficiiren, so lange sie in gewöhnlichen Tem-

1) *Ann. de chim. et de phys. S. III T. VIII p. 257.*

peraturen erhalten werden, denn der Punkt ihrer Flüssigwerdung liegt sehr wahrscheinlich unterhalb der gewöhnlichen und selbst unterhalb einer sehr erniedrigten Temperatur.

Hiedurch haben Sie den Schlüssel zu meiner Verfahrensweise.

Zuvörderst habe ich eine sehr niedrige Temperatur herzustellen gesucht, und zu dem Ende Hrn. Thilo-rier's Bad von starrer Kohlensäure und Aether angewandt, jedoch dasselbe unter die Glocke der Luftpumpe gestellt. Indem ich nun das Vacuum fortwährend unterhielt, erniedrigte ich die Temperatur dermaßen, daß die Kohlensäure des Bades nicht flüchtiger war als Wasser bei der Temperatur  $30^{\circ}$  C.; denn das Barometer der Luftpumpe stand auf 28,2 Zoll, während das äußere 29,4 Zoll zeigte.

Nachdem diese Einrichtung getroffen, fügte ich mittelst Ppropfen und Hähne kleine Röhren von Glas und Kupfer an einander, dergestalt, daß ich mittelst zweier Pumpen verschiedene Gase bis zu einem Druck von 40 Atmosphären comprimiren, sie zugleich der mittelst der Luftpumpe erhaltenen intensiven Kälte aussetzen und die Erfolge davon untersuchen konnte. Wie ich erwartet hatte, bewirkte die Kälte mehre Resultate, welche der Druck allein niemals gegeben haben würde, vorzüglich bei der Solidification der für gewöhnlich gasigen Körper.

Sie erinnern sich der Gase, die bereits condensirt worden sind, und Sie haben, glaube ich, den Arsenwas-  
serstoff hinzugefügt. Es ist übrigens wahrscheinlich, daß Hr. Aimé das ölbildende und das Fluorkieselgas condensirt hat. Hier nun in Kürze meine Resultate:

Das ölbildende Gas condensirt sich zu einer schön klaren und farblosen Flüssigkeit, erstarrt aber nicht. Die Flüssigkeit löst harzige, ölige und bituminöse Körper.

*Jodwasserstoffsäure* kann sowohl im flüssigen als im starren Zustand erhalten werden. Die starre Säure

ist sehr klar und farblos, gewöhnlich mit einigen Rissen in ihrer Masse; sie ähnelt sehr dem Eise.

*Bromwasserstoffsäure* lässt sich sowohl flüssig als starr erhalten, in beiden Zuständen klar und farblos.

Diese beiden Säuren erfordern, um rein und farblos erhalten zu werden, eine sehr sorgfältige Destillation in verschlossenen Gefäßen und unter starkem Druck.

*Fluorkieselsäure* verdichtet sich zur Flüssigkeit, aber erst mit Hülfe der niedrigsten Temperatur. Sie ist klar und farblos, dabei äußerst dünnflüssig und beweglich, wie heißer Aether. Sie erzeugt alsdann einen Druck von etwa neun Atmosphären, und giebt keine Anzeige von Erstarrung.

*Fluorborsäure* und *Phosphorwasserstoff* zeigten einige Condensationsresultate.

*Chlorwasserstoffsäure* liquefizirt sich leicht, wenigstens bei einer Atmosphäre Druck, aber sie erstarrte nicht.

*Schweflige Säure* gefriert sogleich, wie zu erwarten.

*Schwefelwasserstoff* erstarrt zu einer weissen, durchscheinenden, krystallinischen Masse, mehr dem gefrorenen salpetersaurem Ammoniak oder dem Kampher als gefrorenem Wasser ähnlich.

*Kohlensäure* bildet, wenn sie vom flüssigen in den starren Zustand übergeht, ohne zu Schnee zertheilt zu seyn, eine sehr schöne, wie Krystall transparente Substanz, so daß ich einige Augenblicke zweifelte, ob die Röhre, welche sie enthielt, leer oder voll war, und ich, um mich der Gegenwart des festen Körpers zu versichern, sogar mich genöthigt sah, einen Theil davon zu schmelzen. Die starre Kohlensäure übt einen Druck von 6 Atmosphären aus, was mir bewiesen hat, wie leicht die flüssige Kohlensäure an freier Luft erstarrn muß.

*Chloroxyd* bildet eine schöne krystallinische orangenrothe, sehr brüchige Substanz, die keine Anzeige von Explosionsvermögen darbietet.

*Stickstoffoxydul* habe ich schon früher condensirt.

Aus den Zeitschriften habe ich ersehen, dass Hr. Natterer meine Versuche mit Anwendung einer Compresionspumpe wiederholt, und die Flüssigkeit an freier Luft erhalten hat<sup>1)</sup>). Ich habe es gleichfalls mittelst meiner Pumpe zur Flüssigkeit verdichtet, aber überdiess durch das Kältebad zum Erstarren gebracht. Er bildet einen schönen krystallinischen, transparenten oder farblosen Körper, aber in diesem Zustand kommt die Dampfspannung nicht dem Druck von einer Atmosphäre gleich; dies Resultat stimmt mit einem anderen Versuch, in welchem diese Flüssigkeit beim Verdampfen aus einem offenen Gefäse den Rest zwar erkaltete, aber nicht erstarrend machte. Die bei dieser Verdampfung erzeugte Kälte ist sehr groß, was bewiesen ward, indem ich die Röhre mit ihrem Inhalt in einem Bade von starrer Kohlensäure und Aether an freie Luft stellte. Dieses Bad, welches so augenblicklich Quecksilber gefrieren macht, verhielt sich wie es ein Gefäß mit heißer Flüssigkeit gethan haben würde; es brachte das Stickstoffoxydul so gleich heftig zum Sieden.

Dies bestimme mich das flüssige Stickstoffoxydul zu neuen Versuchen über den Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff anzuwenden; denn, wenn man ein Bad von diesem flüssigen Stickstoffoxydul unter die Luftpumpe bringt, Luft und Gas austreibt, kann man dies Bad rücksichtlich des von Kohlensäure im Vacuo in dieselbe Beziehung setzen, welche diese beiden Bäder in der Luft befolgen.

*Cyan* gefriert, wie schon Bussy beobachtet.

*Ammoniak*, vollkommen rein und trocken, kann als eine starre, weiße, krystallinische und durchsichtige Masse erhalten werden; sie ist schwerer als flüssiges Ammoniak, und besitzt, wegen der geringen Dampfspannung bei dieser Temperatur, nur sehr wenig Geruch.

*Arsenwasserstoff* und *Chlor* gehen aus dem flüssigen Zustand nicht in den festen über.

1) Annalen, Bd. 62 S. 132.

*Alkohol* wird dick wie kaltes Oel, gefriert aber nicht; eben so wenig *Caoutchen*, *Camphen* und *Terpenthinöl*; allein diese Körper werden zähe.

*Stickstoffoxyd* und *Kohlenoxyd* haben mir bei der niedrigsten Temperatur und einem Druck von 30 bis 35 Atmosphären keine Anzeige von Flüssigwerdung gezeigt.

Aufser diesen allgemeinen Beobachtungen habe ich viele Bestimmungen über den Schmelzpunkt der Gase, ihre Spannung bei verschiedenen Temperaturen u. s. w. unternommen. Diese Zahlen werden in eine Abhandlung zu stehen kommen, die ich über diesen Gegenstand vorbereite, und wo ich hoffe einiges Neue zu sagen über den Zustand, welchen Sauerstoff, Stickstoff oder Wasserstoff beim Uebergange in den flüssigen Zustand annehmen. Wird dieser letztere Körper, wie Sie glauben, sich unter Metallform zeigen? Wird der Stickstoff ein Metall seyn oder ein nicht metallischer Körper bleiben? Die Erfahrung wird es lehren<sup>1</sup>).

1) Gelegentlich mag hier die Bemerkung stehen, dass, nach einer Notiz des Hrn. Prof. Schrötter in Wien, das mittelst starrer Kohlensäure flüssig gemachte Chlor, bei dieser niedrigen Temperatur, ohne Druck, weder auf Phosphor noch auf Antimon einwirkt. Bei derselben Temperatur ist pyrophorische Eisen ohne Wirkung auf Sauerstoff, und Platinschwamm ohne Wirkung auf Knallgas; auch hält sich Kalium unverändert im flüssigen Stickstoffoxydul (*Compt. rend. T. XX p. 193*). — Dagegen hat Hr. Dumas gefunden, dass in dem, mittelst starrer Kohlensäure und Aether, liquefizirten und bis  $-90^{\circ}$  C. erkaltenen Chlor der Phosphor, selbst wenn er vorher eben so erkalte worden, sich mit heftiger Explosion entzündet, und auch mit dem Arsen, bei gewöhnlicher Temperatur genommen, noch eine Entzündung eintritt. Antimon aber hält sich unverändert im flüssigen Chlor, und letzteres kann sogar, ohne Reaction, davon abdestillirt werden. (*Compt. rend. T. XX p. 293*.)

**XII. Ueber einen Polarisations-Apparat;**  
**von Hrn. Amici.**

(Ann. de chimie et de phys. Ser. III T. XII p. 114.)

Eine Säule von acht bis zehn Plangläsern, in einen Rahmen *AB*, Fig. 11 Taf. IV<sup>1</sup>), gefaßt, dient dazu, ein intensives Bündel polarisirten Lichts nach oben zu reflectiren. Sie ist um eine horizontale Axe drehbar und hat einen getheilten Kreis *C*; sie empfängt das Licht des Himmels oder einer Lampe mittelst eines zweckmäßig geneigten Spiegels *D*.

Die Trommel *E* trägt einen horizontal drehbaren Ring *T* mit einer Theilung, die das Azimuth der Einfallsebene gegen die Ebene der ursprünglichen Polarisation anzeigt. Zwei am Ringe *T* sitzende Stützen tragen einen Objecthalter *G*, der um eine horizontale Axe *H* drehbar ist. Der Seitenkreis *I* misft dessen Neigung und den Winkel, bei welchem der polarisirte Strahl die Unterseite des Objectes trifft. Damit die Einfallsebene durch einen gegebenen Schnitt des Krystals gehen könne, hat der Objecthalter noch eine Kreisbewegung in seiner eigenen Ebene.

Zur Analyse des Lichts, nach dessen Austritt aus dem Krystall oder irgend einem anderen der Beobachtung unterworfenen Körper, wendet man ein Kalkspath-Rhomboëder *R* an, und stellt dasselbe auf das Mikroskop. Der Körper dieses Mikroskops ist drehbar um seine Axe, und eine an ihm befestigte Alhidade giebt auf dem Kreise *L* den Winkel an, den der Hauptschnitt des Rhomboëders mit der Ebene der ursprünglichen Polarisation macht. Ein Knopf *M* dient zum Heben und Senken des Mikroskops, um den auf eine Glasplatte immitten

1) Schon dem Heft No. 2 beigegeben.

ten der Oeffnung des Objecthalters gelegten Gegenstand in die deutliche Schweiite bringen zu können. Das Kalkspath-Rhomboëder sitzt fest, und befindet sich zwischen der äussern Ocularlinse und deren conjugirtem Brennpunkt, wo sich alle zum Mikroskop austretenden parallelen Strahlen kreuzen. Bei ihrem Durchgang durch den Kalkspath zerfallen die Strahlen und bilden zwei besondere Brennpunkte. Bringt man das Auge folgweise von einem zum andern, so erblickt man das Gesichtsfeld des Mikroskops sowohl von dem ordentlich als außerordentlich gebrochenen Lichte erhellt. Zu dem Ende bedeckt eine mit einer Zunge *Q* versehene Metallplatte, die um einen Stift drehbar ist, die Oberseite des Rhomboëders. Sie besitzt eine Oeffnung, von hinlänglicher Grösse, um nach Belieben das eine oder andere der beiden Bilder durchzulassen.

Beobachtet man Abends beim Lichte einer Kerze oder irgend einer anderen Quelle von geringer Ausdehnung, so setzt man an die Trommel eine grosse Linse, die das ganze Gesichtsfeld erhellt.

Um Versuche mit circular polarisirtem Licht zu machen, setzt man in dieselbe Trommel das Fresnel'sche Parallelepiped ein. Es ist mit einem horizontal beweglichen Kreise versehen, und trägt auf seinem Umfang eine Theilung, um das Azimuth der totalen Reflexion in Bezug auf die Polarisationsebene zu messen. Das in dem Prisma reflectirte Licht nimmt nur das halbe Feld des Mikroskops ein, die andere Hälfte bleibt vom nicht circular polarisierten Licht beleuchtet, und dies gestaltet zu gleicher Zeit, gleichsam im Contact, die verschiedenen, durch das Parallelepedum hervorgerufenen Farben zu beobachten.

Das eben beschriebene Mikroskop eignet sich zu allen Versuchen wo das polarisirte Licht beinahe parallel seiner Axe ist; allein zu einer Menge von Untersuchungen ist erforderlich, zu gleicher Zeit nicht allein die unter senkrechter Incidenz durch einen Krystall gegange-

nen Strahlen in's Auge zu lassen, sondern noch alle andern, die mehr oder weniger neigen und oft eine bedeutende Schiefe erreichen. Alsdann kann man mit einem Blick die verschiedenen Modificationen des Lichts übersehen, die man sonst durch Neigen des Krystals gegen die einzige verticale Richtung des polarisirten Strahls nur unvollständig und mit vieler Mühe entdecken würde. Um dem Instrument diese Vorzüge zu geben, hat man ein zweites Objectiv mit zwei oder drei Linsen *Y* hinzugefügt, ein viel schärferes, d. h. eins mit kürzerer Brennweite als das gewöhnliche achromatische Objectiv. Es ist im Rohre *T* befestigt, welches dem cylindrischen Stück *S*, Fig. 11 Taf. IV, angesetzt wird, und man bringt die beiden Objective in einen Abstand von einander, der fast das Doppelte ihrer Brennweiten ist.

So combinirt vermag das Mikroskop einen Lichtkegel von  $150^{\circ}$  Oeffnung aufzunehmen, und erlaubt, alle aus der Neigung der polarisirten Strahlen bei ihrem Durchgang durch den Krystall entspringenden Erscheinungen zu beobachten. Allein, um dem von der Säule reflectirten Licht alle Convergenz zu geben, welche das Instrument umfassen kann, muß man in die mittliche Oeffnung des Objecthalters ein Rohr einsetzen, bestehend aus einem System convexer Linsen, Fig. 12 Taf. IV, auf deren oberste man unmittelbar den Krystall legt.

Die periskopische Eigenschaft ist nicht die einzige, welche dieser Apparat besitzt; er gewährt auch verschiedene Vergrößerungen, je nachdem man die beiden Objective mehr oder weniger aus einander rückt, ein Vorteil, welcher erlaubt, Gegenstände von sehr verschiedener Grösse zu beobachten und sie ganz im Gesichtsfeld zu übersehen. Die Bewegung des Rohres *T* im Rohre *S* ändert die Vergrößerung, und der Knopf *M*, welcher das ganze Mikroskop hebt oder senkt, gestattet dem Beobachter Objecte von verschiedenem Abstande in den Punkt des deutlichen Sehens einzustellen. Um z. B. die

schwächste Vergrößerung zu haben, legt man die Gegenstände auf ein Planglas, und dieses geradezu auf den Ring *F*; dann dreht man den Knopf *M*, bis er den Scheitel des vierkantigen Ständers des Apparates erreicht, hierauf verschiebt man die Röhre *T* auf der Röhre *S*, bis man den Punkt des deutlichen Sehens findet. Für die stärksten Vergrößerungen dagegen muß man den Gegenstand auf den Objecthalter *G* legen, die Röhre *S* möglichst wenig in der Röhre *T* versenken, und dann durch Drehen von *M* das Bild suchen.

Man begreift leicht, daß, wenn man auf dem Ring *F* einen Planspiegel anbringt, auf diesen die Krystalle legt, und auf den Objecthalter *G* ein Glas mit parallelen Flächen, welches man unter dem Reflexionswinkel der Polarisation neigt, dieser Apparat in den von Nörenberg übergeht, mit dem Vorzug, daß man die Bilder mit der Vergrößerungskraft des Mikroskops beobachtet. Man verwandelt diesen in denjenigen, welchen Hr. Biot in seinem *Traité de physique* beschrieben hat, wenn man das Mikroskop nebst Zubehör fortnimmt, und in der Mitte des Kreises *L* ein Kalkspathprisma oder einen Turmalin anbringt.

Hr. Amici hat diesen Apparat um's Jahr 1830 construit, und er findet sich kurz beschrieben in dem Lehrbuch der Physik von Gerbi.

Es ist nicht unnütz zu bemerken, daß das Kalkspath-Rhomboëder so gut auf's Fernrohr wie auf's Mikroskop anwendbar ist; und legt man auf die Oeffnung, welche das Gesichtsfeld abblendet, ein senkrecht gegen die Axe geschnittenes Quarzplättchen oder ein Gypsplättchen, welches nur die Hälfte des Gesichtsfeldes eimmimmt, so hat man ein sehr empfindliches Polariskop für das Licht von himmlischen oder irdischen Gegenständen, weil man zu gleicher Zeit die beiden Hälften des Gesichtsfeldes verschiedenartig beleuchtet sieht.

**XIII Beschreibung eines kleinen achromatischen Mikroskops; von Hrn. Amici.**

(*Ann. de chim. et de phys. S. III T. XII p. 117.*)

**F**ig. 10 Taf. IV zeigt dieses Instrument zur Beobachtung vorgerichtet. *F* ist eine Messingscheibe, die sich um den Arm *G* im Kreise dreht. An dieselbe werden geschraubt: unten die achromatischen Objective *E*, und oben die den Körper des Mikroskops bildenden Röhren *B*, *A*, die das Ocular *C* tragen. Der Objectentisch *H* bewegt sich auf und ab, rasch mittelst des Knopfes *L*, dessen Getriebe in eine verzahnte Stange greift, und langsam mittelst einer Schraube *M*, die den Objectentisch selbst in einer Fuge verschiebt.

Durchsichtige Gegenstände beleuchtet man mit einem Planspiegel *N* und einer plan-convexen Linse *P*, die längs eines Stiels *Q* verschiebbar und um sich selbst drehbar ist. Der Planspiegel hat eine solche Bewegung, dass er, vermöge dieser, combinirt mit der der Linse *P*, Licht von verschiedener Intensität und von verschiedener Neigung gegen die Axe des Mikroskops, zurückwirft. Um bei schwachen Vergrößerungen die Intensität des Lichts zu mäfsigen, legt man auf die Linse eine Blendung *k*.

Opake Gegenstände lassen sich auf zweierlei Art beleuchten, je nach ihrer Grösse und je nach der Brennweite der zu ihrer Beobachtung dienenden Objective. Wenn es die Brennweiten erlauben, wendet man die Linse *R* an, welche das Licht des Himmels oder einer Lampe auf den Gegenstand concentrirt. Sind die Brennweiten kurz und die Objecte sehr klein, so legt man diese auf ein schwarzes Glasscheibchen, und beleuchtet sie mit dem vom unteren Spiegel reflectirten und durch

die Linse concentrirten Lichte, indem man dasselbe durch einen sehr kleinen silbernen Hohlspiegel, der in der Mitte ein Loch hat und an den Objectiven befestigt ist, wieder herabsendet.

Um dies Instrument in ein horizontales Mikroskop verwandeln und an sein Ocular die Camera clara bequem ansetzen zu können, nimmt man die obere Röhre *A* ab, und schraubt sie an einen kleinen Messingkasten *X*, der einen Prismenreflector enthält; letzteren schraubt man darauf an die Röhre *B*. Die Camera clara kann verschiedenartig eingerichtet seyn. Bald besteht sie aus einem Planspiegel, kleiner als die Oeffnung der Pupille, bald aus einem gleichschenklich rechtwinklichen Prisma, das auf seiner gröfsen Fläche belegt ist. Auch ein dikkes Planglas oder ein kleiner durchbohrter Spiegel, combinirt mit einem rechtwinklichen Prisma, kann angewandt werden.

Kennt man die Vergrößerungen, welche aus den verschiedenen Combinationen der Objective und Oculare entspringen, so dient die Camera clara, welcher Art sie auch sey, nicht bloß zum Zeichnen der Gegenstände, sondern auch zur Bestimmung ihrer wahren Gröfse. Desungeachtet ist es nicht überflüssig ein anderes Mittel zur genauen Messung der Gröfse mikroskopischer Gegenstände zu haben. Zu dem Ende wende ich eine Mikrometerschraube *Y* an, die einen Schlitten bewegt, dessen Base in die kreisförmige Oeffnung des Objectentisches passt. Die an einem der Arme des Schlittens angegebenen Schraubengänge halten, jede, 0,3 Millimeter. Der Kopf der Schraube ist in 100 Theile getheilt, und so liest man unmittelbar ohne Nonius 0,003 Millim. ab.

Man polarisiert das Licht, indem man unter dem Objectentisch *H* eine Trommel *Z* anbringt; diese enthält eine centrale Röhre mit Schraube, in welcher ein Rhomboeder oder Prisma von Kalkspath sitzt. Das obere Ende der Röhre trägt die Beleuchtungslinse, das untere hat

ein Loch von zweckmässiger Grösse. Die Analyse des polarisirten Lichts geschieht, indem man auf die Ocularröhre ein anderes Kalkspathrhomboëder legt, an Dicke gleich dem Abstande, der dies Ocular vom äusseren Schneidepunkt der ausfahrenden Strahlen trennt.

Mehre Reihen achromatischer Objective begleiten dies Instrument, und machen es geeignet, transparente oder opake Gegenstände von grossen und kleinen Dimensionen zu beobachten.

Der schwächste Satz hat eine Brennweite von etwa 20 und eine Oeffnung von 10 Millimet.; der stärkste Satz hat eine Brennweite von 0,5 Millimet., und eine Oeffnung, die einen Kegel von 100° Divergenz zu umfassen vermag. Auch bietet er eine solche Lichtmenge, daß man die Vergrößerung bis zum 2000maligen Durchmesser treiben kann, ohne an Deutlichkeit der Bilder zu viel zu verlieren. Der Achromatismus dieser starken Linsen, wie der der schwächeren Sätze, die etwa einen Kegel von 50° Divergenz aufnehmen, ist berechnet, um schon entdeckte oder unter einer Glasplatte von bestimmter Dicke gebrachte Gegenstände zu beobachten. Platten von anderer Dicke würden unerträgliche Aberrationen einführen; allein man kann sie mittelst einer von Hrn. Amici erfundenen Correctionslinse verschwinden machen. Diese Linse ist einfach oder zusammengesetzt, und je nach den Umständen von verschiedener Form. Sie kann auch zur Zersetzung eines Restes von sphärischer oder chromatischer Aberration dienen, der beim Schleifen einer Reihe Objective übrig geblieben ist.

Die Oculare sind gewöhnlich negativ mit zwei Linsen; zuweilen wendet Hr. Amici positive an, die ein sehr grosses Gesichtsfeld haben, und deren Achromatismus durch eine neue Methode erhalten ist.

Nimmt man die Oculare C, so wie die Röhren A und B fort, so hat man das zusammengesetzte Mikroskop in ein einfaches verwandelt, und die Objective E

dienen als Lupe zum Beobachten und Anatomiren großer mikroskopischer Gegenstände.

**XIV. Schreiben an den Herausgeber über die Erscheinungen beim Gefrieren des Wassers unter einem Mikroskop; von H. F. Link.**

Einige Bemerkungen, die ich in diesen kalten Tagen über das Gefrieren des Wassers unter dem Mikroskop anstellte, erlaube ich mir Ihnen mitzutheilen.

Die Beobachtungen wurden in einem kalten Zimmer angestellt, vor einem offenen Fenster, wo das Thermometer — 8° R. zeigte. Ein Plössel'sches Mikroskop war zu einer Vergrößerung von 315 im Durchmesser eingerichtet, und ein Tröpfchen Wasser, auf einer Glasplatte etwas ausgebreitet, wurde schnell darunter geschoben. Mein trefflicher Zeichner, Hr. Schmidt, half mir bei dieser Untersuchung auch, um zu verhindern, dass man sich nicht einseitig täusche.

Zuerst nahm ich Brunnenwasser aus der Nähe meiner Wohnung. Bald erschienen kleine Kugeln, kenntlich daran, dass sie weniger durchsichtig waren als Wasser, dann grössere, und zwar von verschiedener Grösse. Einige blieben unverändert, andere aber bekamen Ecken, und zuletzt verwandelte sich die Kugel in einen vollkommenen Würfel. Noch andere wurden ebenfalls eckig, aber ohne eine bestimmte Gestalt anzunehmen. Nachdem diese Erscheinungen einige Zeit gedauert hatten, zeigte sich plötzlich ein ziemlich langer, an beiden Enden abgerundeter Streifen, ebenfalls an seiner geringeren Durchsichtigkeit kenntlich, welcher seine Gestalt beständig änderte, länger und in der Mitte dünner wurde, endlich hier zerriß und sich an den Enden in zwei längliche Massen zusammenzog. Er hatte vom Anfang an die Ge-

stalt einer Schleimmasse. Das Wasser schien gefroren, weil keine Veränderung mehr erfolgte, und bald auch ganz verdunstet. Ein weisses staubiges Pulver blieb zurück, worin das Mikroskop vollkommene Würfel, offenbar von Kochsalz, zeigte, auch zarte, durchsichtige Blättchen, und weisse, undurchsichtige, unregelmäsig gestaltete Körner. Bei österer Wiederholung des Versuchs blieben die Erscheinungen in der Hauptsache dieselben, die Bildung nämlich von Kugeln, die sich in Würfel verwandelten, oder in unregelmäsig geformte Körner, und eine schleimähnliche Masse.

Da die fremden Stoffe, welche das Wasser enthielt, offenbar die Erscheinung bestimmten, so nahm ich destillirtes Wasser ganz rein von allem Staube so befreit, dass man unter dem Mikroskop nichts davon entdeckte. Es dauerte ziemlich lange, ehe sich in der Kälte einige Veränderung zeigte. Dann erschien aber ein langer, gerader Streifen, von einer geringeren Durchsichtigkeit, als das umgebende Wasser. Bald darauf kräuselte sich der Streifen, riss gleich einer zähen Masse aus einander, rundete sich an den Enden ab und erstarrte auf diese Weise. Es war also klar, dass der Streifen, welcher sich im Brunnenwasser beim Gefrieren zeigte, von reinem Wasser herrührte, indem die übrigen Gestalten den Salzen angehörten, welche im Wasser enthalten waren. Der Versuch mit reinem Wasser wurde oft wiederholt, und zeigte grosse Verschiedenheiten, immer aber ging ein Streifen, oder es gingen auch mehrere Streifen, von einer gleichsam schleimigen Materie dem Gefrieren voran. In den meisten Fällen theilte sich der Streifen in mehre sehr schmale, welche dann in dieser Gestalt verharerten, und vertical stehende Plättchen bildeten. Einmal machten die Streifen beinahe ein Netzwerk und erstarrten dann. Einige Mal spitzte sich der Streifen zu und bildete einen Krystall, doch geschah dies nur am Rande des Tropfens und sehr stark.

Durch

Durch diese Beobachtungen wurde also bestätigt, was ich in meiner kleinen Schrift über die Bildung der festen Körper (Berlin 1841) gesagt habe, nur mit dem Zusatz, dass die flüssigen Körper nicht sogleich in den festen Zustand übergehen, sondern einen Mittelzustand der Zähigkeit oder vielmehr Halbflüssigkeit durchlaufen. Ich spreche dieses im Allgemeinen aus, denn die Kugelchen, welche in den früheren Versuchen den Krystallen vorangingen, hatten doch wohl eine geringere Flüssigkeit, als das umgebende Wasser, sonst würde man sie nicht vom Wasser unterschieden haben. Indessen scheint es, als ob der Grad der Halbflüssigkeit oder Zähigkeit dort noch ein sehr geringer war, weil die Theilchen des Kugelchens sich noch leicht bewegen konnten, um durch ihre Anziehung vollkommene Krystalle zu bilden, da hingegen im Wasser die grösere Zähigkeit der gefrierenden Masse die freie Bewegung der Theilchen und zugleich die ausgebildete Krystallisation hinderte.

Der schleimige oder gallertartige Zustand des flüssigen Körpers, ehe er in einen festen Zustand übergeht, erinnert mich an eine Erinnerung von Berzelius, welche er in seinem Jahresbericht für 1839, S. 2 und 3 (deutsche Uebers.), bei Gelegenheit meiner ersten (vorläufigen) Abhandlung über diesen Gegenstand, in diesen Annalen, Bd. 46, äussern. Mein hochverehrter Freund meint, ich hätte ein für meine gewöhnlichen Forschungen weniger gewöhnliches Feld betreten. — Das nun wohl nicht. In Gilbert's Annalen, Bd. 47 S. 1, findet sich eine Theorie der Flüssigkeit und Festigkeit von mir in diesen Annalen, Bd. 8 S. 25, eine Theorie der Festigkeit, ferner Bd. 25 S. 270 und Bd. 27 S. 193, ein Auszug aus Poisson's *Nouv. Théorie de l'action capillaire* mit Anmerkungen, und Bd. 29 S. 404 und Bd. 31 S. 593 neue Versuche über Capillarität, einem mit dem vorliegenden sehr verwandten Gegenstand. Dann sagt Berzelius weiter: »Er hat vergessen, dass es einen

Zustand von Weichheit giebt, der durch Befeuchtung mit Wasser entsteht, wobei aus festen, auch sehr harten, aber feinen Theilen ein weicher Körper gebildet wird, z. B. Kieselgallert und in Wasser aufgeweichter Thon, und dass der Zustand dieser formlosen Niederschläge ganz derselbe ist, bis die Krystallbildung das Wasser ausprefst, und grölsere und dichtere Partikeln hervorbringt, ganz auf dieselbe Weise, wie ein durch Wasser aus Alkohol gefälltes Harz sich zu Tropfen vereinigt, wenn die Flüssigkeit bis zum anfangenden Schmelzen des Harzes erhitzt wird.«

Völlig einverstanden, bis auf das Vergessen. Aber im zerlassenen Thon sehe ich schon bei schwachen Vergrößerungen unregelmäsig gebildete Theilchen, wie sie schon im festen Thon vorhanden waren, in allen übrigen Fällen, wo feste Körper in flüssigen sich erzeugen, sehe ich keine vorgebildete, regelmäsig oder unregelmäsig eckige Theilchen, ich sehe nur mehr oder weniger flüssige Körper, woraus die festen sich bilden. Dass die flüssigen Körper zuletzt aus harten Kügelchen bestehen mögen, will ich zugeben, aber diese werden erst flüssige Körper, in welchen sich später die festen bilden.

Newton sagte: *Fluidum est corpus, cuius partes cedunt vi cuicunque illatae et cedendo facile moventur inter se* (*Princ. Ph. math. L. II p. 5*); das kann aber nur geschehen, wenn die ziehenden Kräfte, welche auf ein Theilchen wirken, als entgegengesetzt und gleich, einander aufheben, weil dann nur das Theilchen keinen andern Widerstand leistet, als den seine Masse einer bewegenden Kraft entgegenseetzt. An der Oberfläche eines flüssigen Körpers findet eine solche Gleichheit nicht statt, daher ist diese gleichsam eine feste Haut, wie schon Rumford sagte. Vermehrt man die Oberflächen, so hat man einen festen Körper. Ein Baumstamm giebt ein vortreffliches Beispiel. Er besteht ganz aus Zellen und Röhren, wo die Häute durch Querwände so aus einander gehalten werden, dass sie sich nicht völlig berühren.

Wenn in einem vollkommen flüssigen Körper einige Theilchen eine grösere Dichtigkeit erlangen, als die umgebenden, so hört, wegen der ungleichen Anziehungen, die vollkommene Flüssigkeit auf, und es tritt ein Mittelzustand ein, von verschiedenen Graden der Halbflüssigkeit, wie beim gefrierenden Wasser, den Niederschlägen, der Kieselgallerte u. s. w. Ordnen sich nun die dichten Theilchen in bestimmten Richtungen an einander, so kann mitten im Wasser ein fester Körper, ein Krystall, entstehen, in dem die dichten Theile eine grössere Anziehung zu einander haben, als zu den umgebenden Wassertheilchen. Auch kann ein Körper äußerlich fest erscheinen, der innerlich noch flüssig ist; so sah ich einen Arragonitkrystall sich in ein Rhomboëder an der Spitze verwandeln, wie ich einen solchen Krystall in der Schrift über die Bildung der festen Körper habe abbilden lassen.

Wie und auf welche Weise die Theilchen eines Krystalls zu der Stelle geführt wurden, welche sie einnehmen, weiss ich nicht. Aber kein wahrer Physiker wird präformirte Krystalle annehmen, weil dieses alle Untersuchung abschneidet. Und wenn man auch mit Haüy Grundgestalten annehmen wollte, so weiss man doch nicht, wie und warum die Theilchen eine oder einige Schichten überspringen, um gehörige Decrescenzen zu machen.

Ein Beurtheiler, der auch mit reden wollte, meinte, in den Ktigelchen, die ich gesehen, stecke der Krystall schon, aber so klein, das man ihn nicht sehen könne. Was man nicht sagen kann!

Uebrigens hat mich die merkwürdige Entdeckung von G. Rose, das nämlich nach Verschiedenheit der Temperatur der kohlensaure Kalk Rhomboëder oder Aragonite bildet, auf den Gedanken gebracht, die Entstehung der Krystalle mikroskopisch zu betrachten. Es geht aus jener Entdeckung schon bestimmt hervor, dass

die Krystalle nicht, auch nicht einmal in der Grundgestalt, vorgebildet seyn können, sondern das sie aus einer Flüssigkeit entstanden seyn müssen.

---

*XV. Ueber den courant ascendant;  
von Ed. Roeber aus Braunschweig.*

---

Aus Péclet *Traité de physique*, T. I p 576, ist in diese Annalen, (Bd. 58 S. 655) eine Notiz »Ueber den aufsteigenden Luftstrom in der Atmosphäre« übertragen worden, worin gezeigt wird, dass wenn überhaupt ein courant ascendant stattfinde, derselbe doch nicht bis zu einer beträchtlichen Höhe aufsteigen könne, weil die Progression der Erkaltung nach der Poisson'schen Formel (Gilb. Ann. Bd. 76 S. 272) weit rascher sey, als die, welche, der Erfahrung nach, wirklich in der Atmosphäre existire. Es ist jedoch hiegegen zu berücksichtigen, dass obige Formel nur für vollkommen trockne Luft gilt, und dass dabei auf den Wasserdampf gar keine Rücksicht genommen ist. Bringt man denselben mit in Rechnung, so stellt sich ein für den *courant ascendant* etwas günstigeres Resultat heraus. Dieses soll in den folgenden Zeilen gezeigt werden.

Es werde eine bei dem Druck  $P$  und der Temperatur  $T$  vollständig mit Wasserdampf gesättigte Luft einem kleineren Drucke  $p$  ausgesetzt; es ist die Temperatur  $t$  zu bestimmen, welche dieselbe vermöge der Volumsänderung annehmen wird.

Wäre die Luft vollkommen trocken, so würde die Temperatur nach vorgegangener Volumsänderung seyn:

$$\vartheta = (272,85 + T) \left( \frac{p}{P} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 272,85 \dots (1)$$

wo  $\gamma$  das Verhältnis der specifischen Wärmemengen bei constantem Druck und constantem Volum bezeichnet; nach D u l o n g ist  $\gamma = 1,421$ , und daher  $\frac{\gamma-1}{\gamma} = 0,29627$ .

Hätte der Wasserdampf allein dieselbe Volumsänderung erlitten, und nennen wir die ursprüngliche Dichtigkeit des Wasserdampfs  $G$ , dieselbe nach der Volumsänderung  $g_i$ ; so ist:

$$g_i = G \left( \frac{p}{P} \right)^{\frac{1}{\gamma}} \dots \dots \dots \quad (2)$$

Die der Dichtigkeit  $g_i$  im Maximo der Spannkraft entsprechende Temperatur  $t_i$  kann man entweder aus einer Tabelle bestimmen, oder indem man noch die Gleichungen:

$$g_i = 0,00058955 \cdot \frac{e_i}{760^{\text{mm}}} \cdot \frac{372,85}{272,85 + t_i}$$

und (Magnus, Poggend. Annal. Bd. 61 S. 225):

$$e_i = 4,525 \cdot 10^{\frac{7,4475 t_i}{234,69 + t_i}}$$

zu Hülfe nimmt. Hieraus würde

$$\frac{10^{\frac{7,4475 t_i}{234,69 + t_i}}}{272,85 + t_i} = 764,083 G \left( \frac{p}{P} \right)^{\frac{1}{\gamma}}$$

folgen, woraus  $t_i$  zu finden wäre.

Es wird nun stets  $t_i$  gröfser seyn wie  $\vartheta$ , und es muss daher der Thaupunkt bis zu der Temperatur  $t$  fallen, damit die hiedurch veranlafste Condensation des Wasserdampfes so viel Wärme entlasse, als nöthig ist, um die Temperatur der umgebenden Luft bis zu  $t$  zu erhöhen. Beim Sinken der Temperatur von  $t_i$  zu  $t$  wird der  $\left( \frac{g_i - g}{g_i} \right)$ te Theil des Wasserdampfes condensirt, und die hiedurch frei gewordene Wärme beträgt:

$$(650 - t_i) \left( \frac{g_i - g}{g_i} \right) \times m,$$

wo  $m$  die Masse des Wasserdampfs bezeichnet. Diese muß im Stande seyn, die umgebende Luftmasse  $M$  um  $(t - \vartheta)$  zu erhöhen, und es muß daher die Gleichung statthaben:

$$m \times \left( \frac{g_i - g}{g_i} \right) (650 - t_i) = M \times \tau (t - \vartheta),$$

wo  $\tau$  die specifische Wärme der Luft bezeichnet. Berücksichtigen wir nun, daß:

$$\tau = 0,2669 \left( \frac{760}{p} \right)^{0,29627} = \frac{1,90479}{p^{0,29627}}$$

und das Verhältnis der Massen der Luft und des Wasserdampfs gleich:

$$\frac{M}{m} = \frac{0,001299}{G(1 + \alpha T)} \cdot \frac{P}{760} = 0,000466358 \frac{P}{G(272,85 + T)}$$

ist, so erhalten wir die Gleichung:

$$g = g_i \left\{ 1 - \frac{0,000888315}{G.(272,85 + T)} \cdot \frac{P}{p^{0,29627}} \cdot \frac{(t - \vartheta)}{(650 - t_i)} \right\}$$

und daraus:

$$\left. \begin{aligned} & \frac{7,4475 \cdot t}{272,85 + t} \\ & \frac{10^{234,69 + t}}{272,85 + t} = 764,083 G \left( \frac{p}{P} \right)^{0,70373} \\ & \times \left\{ 1 - \frac{0,000888315}{G.(272,85 + T)} \cdot \frac{P}{p^{0,29627}} \cdot \frac{(t - \vartheta)}{(650 - t_i)} \right\} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

woraus das gesuchte  $t$  durch Probiren zu finden ist.

Da in oben erwähnter Notiz die auf der bekannten aërostaticchen Reise des Hrn. Gay-Lussac gemachten Erfahrungen als Norm aufgestellt werden, so wollen wir jetzt diese Rechnung auf dieselben anwenden.

Derselbe beobachtete unten am Boden eine Temperatur von  $30\frac{3}{4}^{\circ}$  C. und 765<sup>mm</sup>,68 Druck; dabei stand das Haarhygrometer auf  $57^{\circ},5$ , es war demnach die Spannkraft des Wasserdampfes gleich  $(0,3402 \cdot 32,999) = 11,126$ ,

welcher der Thaupunkt  $13^{\circ}$  entspricht. Vermittelst der Poisson'schen Formel finden wir, daß in der Höhe, wo der Druck 624,794 herrscht, die Temperatur  $13^{\circ}$  beträgt, und daher die Luft mit Wasserdampf gesättigt ist. Wir haben daher, um die Temperaturen für noch niedrigere Drucke zu bestimmen, in den Formeln (1), (2) und (3)

$$P=624,794, \quad T=13^{\circ}, \quad G=0,0000112575$$

zu setzen.

Es reduciren sich dann die Formeln auf:

$$\vartheta = [1,6278452] p^{0,29627} - 272,85$$

$$g_i = [0,0839981 - 7] p^{0,70373}$$

$$\frac{10^{\frac{7,4475t}{234,69+t}}}{272,85+t} = [0,9671384 - 5] p^{0,70373}$$

$$\times \left\{ 1 - \frac{[2,2367237]}{(650-t_i)p^{0,29627}} (t - \vartheta) \right\}.$$

Die in die eckigen Klammern eingeschlossenen Zahlen sind die Logarithmen der entsprechenden Factoren.

Aus  $g_i$  kann man  $t_i$  sehr leicht nach der folgenden kleinen Tabelle bestimmen:

$t$	$g$
+ 0	0,0000047966
1	51403
2	55047
3	58915
4	63017
5	67360
6	71973
7	76852
8	82016
9	87482
10	93318
11	99358

Setzen wir nun:

$$p=496^{\text{mm}},8, \text{ so ist } \vartheta = -5^{\circ},77, g_i = 0,00000958, \\ t_i = 10^{\circ},42 \text{ und } t = +3^{\circ},1.$$

$$p=414^{\text{mm}},1, \text{ so ist } \vartheta = -19^{\circ},8, g_i = 0,000008428, \\ t_i = 8^{\circ},4 \text{ und } t = -5^{\circ},95.$$

$$p=328^{\text{mm}},8, \text{ so ist } \vartheta = -36,51, g_i = 0,000007165, \\ t_i = 5^{\circ},93 \text{ und } t = -19^{\circ}.$$

Es ist daher:

Druck.	beobachtet	Temperatur			
		ohne Rücksicht auf Wasserdampf.	berechnet	mit Rücksicht auf Wasserdampf.	Differenz.
496 <sup>mm</sup> ,8	+8°,5	- 5°,77	14,27	+ 3°,1	5,4
414 ,1	+1 ,0	-19 ,8	20,8	- 5 ,95	6,95
328 ,8	-9 ,5	-36 ,51	27,01	-19 ,0	9,5

Es ist hieraus ersichtlich, daß die Progression der Erkaltung nach der Formel (3) bei weiten nicht so rasch ist, wie nach der Poisson'schen Formel. Freilich ist der Unterschied zwischen den beobachteten und berechneten Temperaturen noch immer ziemlich groß, aber nicht, wie ich glaube, entscheidend genug gegen den *courant ascendant*, da noch so viele andere Umstände, die gar nicht in Rechnung gebracht werden können, bei der Verbreitung der Wärme in der Atmosphäre eingreifen, und auch der Beobachtungen noch zu wenige sind, um über die mögliche Größe der Differenz zwischen Rechnung und Beobachtung einen nur einigermaßen sicheren Schluss zu ziehen.

**XVI. Einige Bemerkungen über die Zusammensetzung des Titaneisens und Tantalits;  
von Th. Scheerer in Christiania.**

(Vorgetragen in der Versammlung der skandinavischen Naturforscher zu Christiania 1844) <sup>1)</sup>.

Bei der chemischen Untersuchung eines durch seine Kry stallform ausgezeichneten Titaneisens von Hitteröe <sup>2)</sup> machte ich die Bemerkung, daß das geschlämme Pul ver desselben, wenn es mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt wurde, eine reine dunkelblaue Farbe annahm. Ich glaubte anfänglich, daß dies in der eigenthümlichen Zusammensetzung dieses Titaneisens begründet sey, überzeugte mich aber bald, daß Titaneisen von Egersund, Tvedstrand, Snarum (alle drei Orte in Norwegen) und von der Iserwiese ein ganz gleiches Verhalten zeigten. Aus dieser blauen Farbe des zersetzen Minerals auf die Gegenwart von Titanoxyd im Titaneisen zu schließen, lag sehr nahe. Zur näheren Begründung dieser Vermuthung wurden folgende Untersuchungen angestellt.

Die concentrirte Schwefelsäure, welche zur Aufschließung des Titaneisens gedient, und aus welcher sich das blaue Pulver auf den Boden des Glases abgesetzt hatte, wurde vorsichtig abgegossen, so weit dies geschehen konnte, ohne etwas von dem Pulver überzufüh-

1) Obgleich es durch H. Rose's Untersuchung des Tintaneisens (d. Ann. Bd. 62 S. 119) bereits im hohen Grade wahrscheinlich gemacht ist, daß dieses Mineral keine Titansäure, sondern Titanoxyd enthält, so dürfte die Mittheilung der folgenden Beobachtungen doch vielleicht von einigem Interesse seyn, zumal da ich dieselben zu einer Zeit machte, als ich noch nichts über H. Rose's gedachte Untersuchung erfahren hatte.

2) *Gaea norvegica*, 2. Heft S. 320.

ren. Sie wurde darauf mit Wasser verdünnt und mit kaustischem Kali übersättigt, wodurch nur ein sehr unbedeutender Niederschlag von Eisenoxyd entstand. Daselbe geschah bei Anwendung von Ammoniak anstatt des Kalis. Dafs die Schwefelsäure keine bedeutendere Menge Eisen aus dem zersetzen Mineralen extrahirt hatte, ist sehr leicht erklärlich, weil sowohl schwefelsaures Eisenoxyd als schwefelsaures Eisenoxyd in concentrirter Schwefelsäure fast gänzlich unlöslich sind. Dafs aber keine Titansäure in der Schwefelsäure aufgelöst enthalten war, kann wohl nur dann erklärt werden, wenn man annimmt, dafs im Titaneisen keine Titansäure vorhanden ist; denn bei der Behandlung des Spheks, Polymignits, Polykrafs, Aeschynits, Ytto-Titanits (eines Minerals, von welchem schon Bd. 63 S. 459 die Rede war), Rutils und Anatases mit Schwefelsäure, wird stets eine bedeutende Menge von Titansäure gelöst.

Bei näherer Untersuchung des blauen Pulvers findet man, dafs es aus Schwefelsäure, oxydirtem Eisen und oxydirtem Titan bestehe. Dafs letzteres *Titanoxyd* seyn müsse, dafür spricht, außer dem Verhalten des Minerals zu Schwefelsäure, die blaue Farbe des Pulvers, für welche man wohl kaum irgend einen anderen wahrscheinlichen Grund ausfindig machen könnte; denn sowohl wasserfreies schwefelsaures Eisenoxyd als auch schwefelsaures Eisenoxyd und schwefelsaure Titansäure sind vollkommen weiß; und wird gepulverter Magneteisenstein mit Schwefelsäure digerirt, so erhält man ebenfalls ein weißes Pulver.

Verdünnnt man die über dem blauen Pulver stehende Schwefelsäure mit Wasser und röhrt mehrere Male um, so löst sich das Pulver, wenn kein unzersetzes Mineral vorhanden war (was stets der Fall ist, wenn das feingeriebene Titaneisen *geschlämmt* wurde) nach und nach ohne Rückstand auf, und man überzeugt sich jetzt leicht durch einige Reactionen, dafs die Solution (außer Schwei-

felsäure) Eisenoxyd, Eisenoxydul und Titansäure enthält. Werden alle drei Stoffe mittelst kaustischen Kalis gefällt, möglichst schnell und vor Luftpzutritt filtrirt, und darauf mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und erwärmt, so erhält man nun durchaus *kein blaues Pulver mehr*, sondern ein weißes. Es ist also klar, dass sich, beim Auflösen des blauen Pulvers in verdünnter Schwefelsäure, das blaue Titanoxyd, auf Kosten des Eisenoxyds, zu Titansäure oxydiert, und dadurch einen Theil des letzteren in Eisenoxydul verwandelt hat. Das blaue Pulver wäre hiernach als eine Verbindung von Schwefelsäure mit Eisenoxyd und Titanoxyd zu betrachten, oder auch als schwefelsaures Eisenoxyd, gemengt mit Titanoxyd; und die Formel des Titaneisens müfste also zu



angenommen werden. Ist diese Ansicht richtig, und hat sich das Titanoxyd wirklich *nur* auf Kosten von Eisenoxyd oxydiert, so müssen die in den Resultaten genauer Analysen angegebenen Quantitäten Eisenoxydul gerade eben so viel Sauerstoff bedürfen, um in Oxyd verwandelt zu werden, als von den gefundenen Mengen der Titansäure abgezogen werden muss, um dieselben zu Titanoxyd zu reduciren. Da aber 9 Gewichtstheile Eisenoxydul durch Oxydation sehr nahe zu 10 Gewichtstheilen Eisenoxyd, und da 10 Gewichtstheile Titansäure durch Reduction annähernd zu 9 Gewichtstheilen Titanoxyd werden, so folgt hieraus, dass sich mit Beziehung auf die obige Voraussetzung, bei der Analyse jedes Titaneisens die gefundenen Gewichtsmengen der Titansäure zu denen des Eisenoxyduls etwa wie 10 : 9 verhalten müssen. In der folgenden Zusammenstellung habe ich eine Uebersicht der Resultate gegeben, welche man erhält, wenn man verschiedene der bisher bekannt gemachten Analysen des Titaneisens auf die angegebene Weise prüft.

1) Titaneisen vom Ilmengebirge <sup>1)</sup>:

$$\text{Ti} = 46,92 \times \frac{1}{16} = 4,692$$

$$\text{Fe} = 37,86 \times \frac{1}{9} = 4,207.$$

2) Eine zweite Analyse desselben Minerals:

$$\text{Ti} = 46,67 \times \frac{1}{16} = 4,667$$

$$\text{Fe} = 35,37 \times \frac{1}{9} = 3,930.$$

3) Titaneisen von Arendal (magnetische und nicht magnetische Krystalle):

$$\text{Ti} = 24,19 \times \frac{1}{16} = 2,419$$

$$\text{Fe} = 19,91 \times \frac{1}{9} = 2,212.$$

4) Titaneisen von ebendaher (nicht magnetische Krystalle):

$$\text{Ti} = 23,59 \times \frac{1}{16} = 2,359$$

$$\text{Fe} = 13,90 \times \frac{1}{9} = 1,544.$$

5) Titaneisen von ebendaher (magnetische Krystalle):

$$\text{Ti} = 20,41 \times \frac{1}{16} = 2,041$$

$$\text{Fe} = 19,48 \times \frac{1}{9} = 2,164.$$

6) Titaneisen von Egersund:

$$\text{Ti} = 39,04 \times \frac{1}{16} = 3,904$$

$$\text{Fe} = 27,23 \times \frac{1}{9} = 3,026.$$

7) Titaneisen von Aschaffenburg:

$$\text{Ti} = 14,16 \times \frac{1}{16} = 1,416$$

$$\text{Fe} = 10,04 \times \frac{1}{9} = 1,116.$$

Dafs die Resultate dieser Berechnung nicht eben genau so ausgefallen sind, wie es meine Annahme voraussagte, kann hauptsächlich in folgenden Umständen begründet seyn: 1) dafs sich das Titanoxyd nicht blofs auf Kosten des Eisenoxyds, sondern auch auf Kosten des Wassers, Zinnoxyds, Chromoxyds und Manganoxyds oxydirt hat, welche letzteren Oxyde zuweilen bis zu einigen Procenten im Titaneisen enthalten sind; 2) dafs es

1) Diese, so wie die fünf folgenden Analysen, sind von Mosander; die siebente ist von v. Kobell.

so gut wie unmöglich ist, das durch Reduction des Eisenoxyds gebildete Eisenoxydul vollkommen vor Oxydation zu beschützen. Beide Umstände müssen aber darauf hinwirken, die Menge des gefundenen Eisenoxyduls geringer ausfallend zu machen, als dieselbe, nach unserer Berechnung, gefunden werden sollte. Dies ist nun in der That bei allen angeführten Beispielen, mit Ausnahme eines einzigen, der Fall. — Dafs einige Arten des Titaneisens sich schwach magnetisch zeigen und andere nicht, röhrt sicherlich von nichts Anderem her, als von einer Verunreinigung durch etwas Magneteisen. Pulvert man einen Krystall magnetischen Titaneisens, so lassen sich stets in demselben magnetische und nicht magnetische Partikel nachweisen.

Man könnte nun noch fragen, woher es komme, dass man kein dunkelblaues Pulver erhält, wenn Titaneisen, anstatt durch Schwefelsäure, vermittelst concentrirter Salzsäure aufgeschlossen wird. Der einfache Grund hiervon liegt in der Auflöslichkeit des salzauren Eisenoxyds (Eisenchlorids) in Salzsäure, welches bewirkt, dass sich das Titanoxyd sogleich auf Kosten des aufgelösten Eisenoxyds höher oxydirt.

Wird fein gepulverter Tantalit von Bodenmais<sup>1)</sup> mit concentrirter Schwefelsäure digerirt, so erhält man ein dunkelblaues Pulver von ganz ähnlichen Eigenschaften wie die des titanoxydhaltigen Pulvers; nur scheint dasselbe viel leichter oxydirt zu werden als letzteres, indem sich seine Farbe, selbst während es noch von concentrirter Schwefelsäure bedeckt ist, bei fortgesetzter Digestion allmälig in eine weisse umändert. Ob diese Oxydation durch Zersetzung von Wasser oder Schwefelsäure bewirkt werde, habe ich nicht ermittelt. Soviel ist aber gewiss, dafs dieselben Gründe, welche für die Gegenwart des Titanoxyds im Titaneisen spre-

1) Tantalit von einem anderen Fundorte konnte ich mir bisher nicht zu diesen Untersuchungen verschaffen.

chen, auch die Gegenwart des Tantaloxyds im Tantalite wahrscheinlich machen. Würde das blaue tantaloxydhaltige Pulver nicht durch Wasser zersetzt, so müßte man eine Quantität Tantaloxyd dadurch isoliren können, daß man das blaue Pulver mit Wasser übergösse, indem nicht Eisenoxyd genug im Tantalit vorhanden ist, um alles Tantaloxyd zu Tantalsäure zu oxydiren. Führt man aber diese Operation aus, so wird das blaue Pulver, unter theilweiser Lösung, sehr bald weifs. — Vollkommen analog wie der Tantalit verhält sich Wolfram, von welchem Minerale Graf von Schaffgotsch bereits bewiesen hat, daß es keine Wolframsäure, sondern Wolframoxyd enthält<sup>1</sup>).

---

## XVII. Ueber Zinkoxysulfuret; von Carl Kersten.

Das Vorhandenseyn eines Zinkoxysulfurets unter krystallisirten Hüttenproducten scheint Hrn. Professor Rammelsberg etwas zweifelhaft, da ein von ihm untersuchter krystallisirter Ofenbruch von Freiberg kein Zinkoxyd enthielt, und andere zinkische Ofenbrüche nur aus Zinkoxyd allein bestanden<sup>2</sup>). — Ich erlaube mir in dieser Beziehung mitzutheilen, daß ich im Jahre 1829 krystallisirten gelben Ofenbruch von hier untersuchte, welcher genau auf 4 At. Schwefelzink 1 At. Zinkoxyd enthielt, und daher dieselbe Zusammensetzung hatte, wie das erst vor einigen Jahren bekannt gewordene natürliche Zinkoxysulfuret, der *Volzit*.

1) Neuerlich hat zwar Ebelman versucht die Resultate, welche von Schaffgotsch bei seiner genauen analytischen Untersuchung des Wolframs erhielt, als unrichtig darzustellen, allein die Arbeit von Mangueritte über denselben Gegenstand beweist hinreichend, daß sich Ebelman geirrt und daß von Schaffgotsch Recht hat.

2) S. diese Annalen, Heft 1, 1845.

Da die zu diesen Analysen verwendeten Krystalle so gross und rein waren, wie sie hier, seit dem Schmelzen mittelst erwärmerter Luft, nur selten wieder vorgekommen sind, so ist es mir nicht wahrscheinlich, dass sie Zinkoxyd mechanisch beigemengt enthalten sollten eben so wenig möchte bei diesen so einfachen Analysen ein Irrthum stattgefunden haben. — Diese wurden in Gegenwart meines damaligen Lehrers, Hrn. Gay-Lussac, nach *seinen* mir vorgeschlagenen Untersuchungsmethoden angestellt, und er war so gefällig mich hierbei selbst, so wie mein Mitarbeiter, Hr. Pelouze, zu unterstützen, sah auch die kleine Notiz hierüber in den *Annales de chimie* vor dem Abdruck durch. — Die Untersuchungsmethoden bestanden, wie angeführt, 1) in dem Schmelzen des Ofenbruches mit Salpeter und Soda u. s. w. zur Bestimmung seines Schwefelgehalts, 2) in dem Glühen desselben in getrocknetem Wasserstoffgase, wobei das sich hierbei bildende Wasser durch geschmolzenes Chlorcalcium aufgefangen, und daraus der Sauerstoffgehalt des Productes gefunden wurde. — Ungeachtet bekanntlich reines Zinkoxyd durch Glühen in Wasserstoffgas nur sehr schwierig und langsam reducirt wird, so ging doch die Reduction des Oxyds in dem Producte — vielleicht wegen seiner grossen Vertheilung — schnell vor sich, und es fand sich nach Beendigung des Versuches *metallisches Zink* in der Kugelröhre, wie auch in der Notiz über diese Analyse mitgetheilt ist.

In braunen Abänderungen zinkischer Ofenbrüche von hier wurde kein Zinkoxyd gefunden, und in stänglichen Abänderungen des gelben Ofenbruches nur eine veränderliche kleine Menge desselben, wie ebenfalls in dem gedachten Aufsatze erwähnt ist. Ich habe später einen krystallirten gelben Ofenbruch von der Schmelzhütte Laposbanya, bei Kapniz, mitgebracht, und wegen seiner Aehnlichkeit mit dem besprochenen untersucht. Er ent-

hielt noch mehr Zinkoxyd neben Schwefelzink, als jener! — Andererseits muss ich aber auch bemerken, dass ich mehrfach zinkische Ofenbrüche untersucht habe, welche dieselbe Zusammensetzung besaßen, als die von Hrn. Rammelsberg untersuchten, nämlich entweder nur aus Schwefelzink, bisweilen mit Schwefeleisen, und Schwefelblei oder aus reinem Zinkoxyd bestanden. — So wie sich Gelegenheit darbietet, reine Krystalle der früher untersuchten Abänderung zinkischer Ofenbrüche zu erhalten werde ich die fröhre Untersuchung wiederholen.

### XVIII. Notizen.

1) *Phosphorescirender Regen.* — Am 1. Nov. vorigen Jahres, Abends 8½ Uhr, da sich der Regen in Strömen über Paris ergoss, bemerkte der Dr. Morel-Deville, als er über den Hof des Collège Louis-le-Grand ging, dass die Tropfen beim Berühren des Bodens Funken gaben, Lichtbüschel (*aigrettes*), begleitet von einem Rauschen, einer Art Knistern, worauf ein ziemlich deutlicher Phosphorgeruch folgte. Das Phänomen zeigte sich drei Mal. Hr. Duplessy sah gleichzeitig eine auffallende Helligkeit am nördlichen Himmel. (*Compt. rend. XIX, p. 1038.*)

2) *Regenmenge zu Rennes i. J. 1843 und 1844:*

	Jan.	Febr.	März.	April.	Mai.	Juni.
1843.	74,8	74,8	29,6	78,3	63,7	116,3
1844.	76,3	97,5	98,3	12,6	12,3	41,6.
	Juli.	Aug.	Sept.	Oct.	Nov.	Dec.
1843.	52,0	58,2	37,1	86,5	86,6	30,8
1844.	27,8	58,0	44,3	54,5	74,9	35,7

Im Jahr 1843 Summe 788,7 Millimeter

- - 1844 - 633,8 -

Im Jahr 1842 war die Summe 570 Millimet.. (Duperé in den *Compt. rend. XX, p. 322.*)